



# UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

## FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

---

**Estudio computacional del efecto promocional del  
Cobalto en agregados aislados de Mo y Co como  
modelo de catalizadores de hidrodeshidrosulfurización**

---

TESISTA: JULIAN DEL PLA  
DIRECTOR: REINALDO PIS DIEZ

2019



*Esta Tesis Doctoral fue realizada en el Centro de Química  
Inorgánica (UNLP-CONICET), entre abril de 2014 y marzo  
de 2019, bajo la dirección del Dr. Reinaldo Pis Diez.*



*Agradezco a mi director el Dr. Reinaldo Pis Diez por la paciencia y confianza brindadas, a todo el grupo de química teórica por ser el mejor grupo de personas con las que me ha tocado trabajar, y a los que estoy orgulloso de llamar amigos.*

*A mi compañero Hernan Sanchez, por soportar mi compañía durante años. La muestra del peso de alguien en tu vida, es un observable que podemos medir, a veces, por el hueco que dejan cuando se van.*

*A todos los que salen a luchar contra un sistema perverso y profundamente irracional, que se alimenta del sudor y la sangre de los laburantes. Por una ciencia al servicio de los trabajadores y de la humanidad entera. Para que hagamos realidad las mejores aspiraciones de la ficción y podamos, por fin, realmente abocarnos, con la potencialidad de una ciencia liberada, a la tarea de conocer el universo.*

*A Silvana, Neni, por seguir siendo, hoy, después de años, todas las razones que importan.*



# Índice general

<b>I</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1.	Antecedentes históricos . . . . .	3
<b>2.</b>	<b>Hidrodeshulfurización</b>	<b>5</b>
2.1.	El problema . . . . .	5
<b>3.</b>	<b>Marco Teórico</b>	<b>9</b>
3.1.	Teoría de la Funcional Densidad . . . . .	9
3.1.1.	Elementos básicos de la DFT . . . . .	9
3.1.2.	Funcionales de Intercambio y Correlación . . . . .	13
3.2.	Pseudo-potenciales . . . . .	14
<b>4.</b>	<b>Metodología</b>	<b>19</b>
4.1.	Aspectos generales . . . . .	19
4.2.	Definición de algunas propiedades útiles . . . . .	20
4.3.	Detalles Técnicos . . . . .	21
<b>II</b>	<b>Resultados</b>	<b>23</b>
<b>5.</b>	<b>Molibdeno</b>	<b>25</b>
5.1.	Clústers de Mo puro . . . . .	25
5.2.	Tendencia a la dimerización . . . . .	37
5.3.	Conclusiones del capítulo . . . . .	41
<b>6.</b>	<b>Sistema Bimetálico</b>	<b>43</b>
6.1.	Clústers de Mo y Co . . . . .	43

6.2. Conclusiones del capítulo . . . . .	51
<b>7. Reactividad</b>	<b>53</b>
7.1. Introducción: El mecanismo . . . . .	53
7.2. La molécula de prueba: el tiofeno . . . . .	54
7.3. Análisis poblacional . . . . .	55
7.4. Curvas de acercamiento . . . . .	58
7.5. Estimación de la reactividad . . . . .	63
7.6. Análisis de estructura electrónica . . . . .	69
7.6.1. Caso 7-3_5-6-7 . . . . .	69
7.6.2. Caso 31-2_1-2-4 . . . . .	71
7.6.3. Caso 5-1_1-2-5 . . . . .	76
7.6.4. Caso 31-2_1-4 . . . . .	78
7.7. Algunos análisis y conjeturas . . . . .	81
7.8. Conclusiones del capítulo . . . . .	83
<b>8. Conclusiones Generales</b>	<b>85</b>
 <b>III APÉNDICES</b>	 <b>93</b>
<b>A. Isómeros</b>	<b>95</b>
A.1. Monometálicos . . . . .	95
A.2. Bimetálicos . . . . .	97
<b>B. Curvas de Acercamiento</b>	<b>101</b>
B.1. Referencias . . . . .	101
<b>C. Códigos fuente</b>	<b>109</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>115</b>



# Parte I

## Introducción



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes históricos

Desde comienzos del siglo XX, los sulfuros Mo y W soportados en  $\gamma$ -alúmina y que contienen Co y/o Ni como promotores han sido utilizados como los principales catalizadores para los procesos de hidrodeshidrosulfuración(HDS) e hidrogenación(HDN)[1, 2]. A pesar de algunos estudios que cambian el soporte o agregan nuevos elementos, no parece haber dudas de que los sitios activos de esos catalizadores tienen que ver con nanopartículas o cristalitos  $\text{Mo(W)S}_2$  que están decorados en sus bordes con los promotores. Además, se acepta que los sitios activos son vacantes creadas por la eliminación de átomos de azufre por hidrógeno molecular[3]. Es un hecho bien conocido que los catalizadores de CoMo son más eficientes en los procesos de HDS que en los de HDN, mientras que los sistemas de NiMo muestran mejores actividades para las reacciones de HDN[4].

Varios trabajos computacionales y otros estudios combinados experimentales y teóricos sobre el sistema CoMo existen en la literatura. Hinnemann et al. realizaron cálculos DFT con condiciones de contorno periódicas(PBC por sus siglas en ingles) para mostrar que la escasa actividad catalítica de las estructuras Tipo I  $\text{MoS}_2$  y  $\text{CoMoS}_2$  con respecto a las estructuras Tipo II se debe principalmente a la presencia de enlaces Mo-O formados con el soporte, que aumentan la energía requerida para formar vacantes de azufre. Como se forman pocas vacantes de azufre en las estructuras de Tipo I, su reactividad hacia HDS se reduce[5]. Costa y colaboradores usaron DFT con PBC para estudiar el efecto del Co como promotor sobre la interacción de las nanopartículas de MoS con los soportes  $\gamma$ -alúmina y anatasa[6]. Descubrieron que la

presencia de Co disminuye la interacción con los soportes. Badawi y colaboradores llevaron a cabo un estudio experimental y teórico combinado sobre el efecto del agua sobre la estabilidad de los catalizadores MoS y CoMoS en la hidrodesoxigenación de compuestos fenólicos, encontrando que el Co juega un papel promotor de la reacción catalítica y un rol pasivante contra la presencia de agua[7, 8]. Borges y Silva utilizaron DFT y un modelo de Coulomb para estimar las fuerzas de enlace con la intención de dilucidar el efecto de Co y Ni en los clústers aislados de MoS frente a la adsorción de tiofeno. Descubrieron que el efecto de los promotores se debe, fundamentalmente, a el debilitamiento de los enlaces metal-azufre superficiales[9]. Costa y colaboradores utilizaron una combinación de XPS, TEM y pruebas catalíticas con cálculos DFT con PBC para estudiar la hidrogenación de tolueno en catalizadores de (Co)MoS soportados en  $\gamma$ -alumina[10]. Los autores informan que la actividad catalítica se correlaciona con el número de sitios mixtos de Co-Mo presentes en los bordes MoS<sub>2</sub>. Liu y colaboradores investigaron la HDS de tiofeno en catalizadores (Co)MoS soportados en zeolita-L usando DFT[11]. Los autores encontraron que el tamaño de poro del soporte juega un papel fundamental en el proceso. Ding y colaboradores llevaron a cabo una serie de cálculos DFT no periódicos con orbitales atómicos numéricos para representar estados de valencia en clústers aislados (Co)MoS para estudiar la adsorción y disociación de hidrógeno y la adsorción de tiofeno[12]. Los autores concluyen que los sitios de esquina que contienen tanto Co como Mo son los más eficientes desde el punto de vista catalítico. Finalmente, el único trabajo realizado en clústers de CoMo aislados fue realizado por Liebing y colaboradores[13]. Los autores estudiaron las propiedades geométricas, electrónicas y magnéticas de los clústers Co<sub>n</sub>Mo<sub>m</sub>, con  $n + m = x$  y  $2 \leq x \leq 6$  utilizando cálculos DFT no periódicos. Debe notarse, sin embargo, que los autores están más interesados en el uso potencial de esos clústers bimetalicos en espintronica que en sus posibles actividades catalíticas.

Los clústers de metales de transición son importantes en diversos campos, como la nanotecnología y la ciencia de materiales[14]. La catálisis no es una excepción. Los sitios activos en los catalizadores están estrechamente relacionados con los sitios metalicos, como se desprende de los últimos párrafos. Dicha actividad dependerá de la naturaleza de los átomos metálicos que forman el sitio, de la disposición geométrica de esos átomos y de sus cargas atómicas formales, entre otros factores. Por lo tanto, los clústers de metales de transición son excelentes modelos para investigar procesos de importancia en la catálisis, tanto desde un punto de vista experimental como desde un punto de vista computacional.

## Capítulo 2

# Hidrodesulfurizacion

### 2.1. El problema

La hidrodesulfurización es el proceso por el cual el contenido de azufre es removido del petróleo y de otros combustibles fósiles por reacción con hidrógeno, de acuerdo a la reacción general:



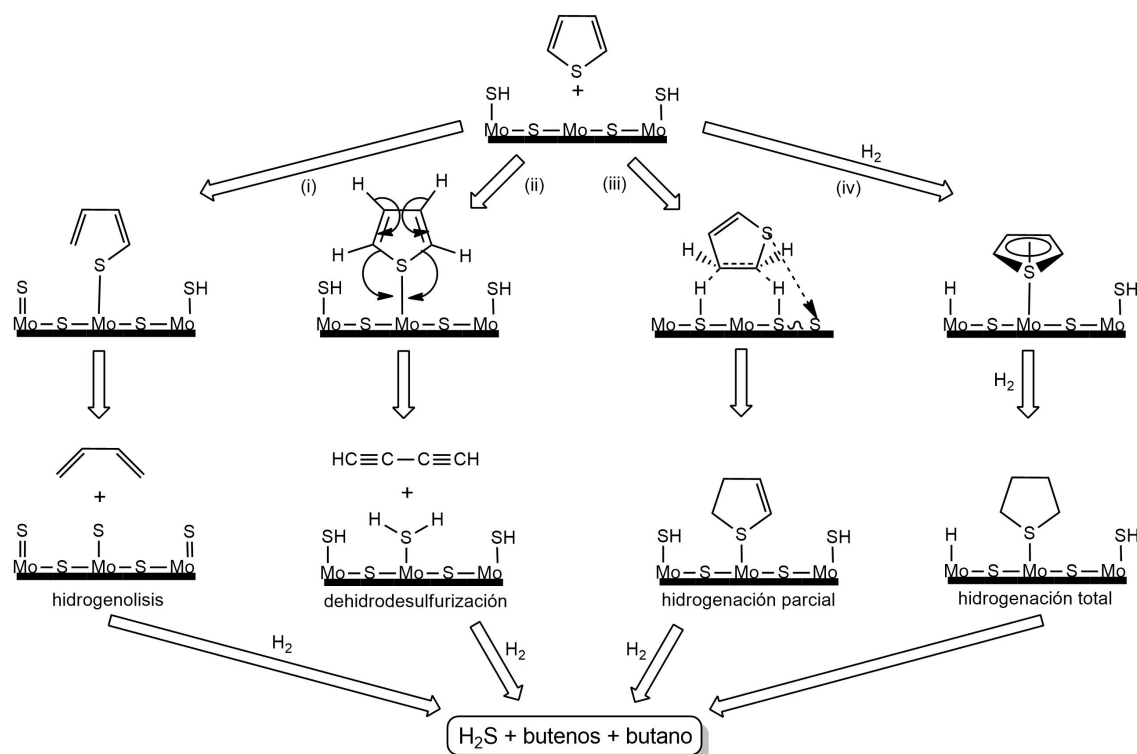
Considerando la producción global de petróleo que hoy en día supera los millones de barriles por día, este proceso es, probablemente, la aplicación industrial más importante, en volumen, de la catálisis basada en metales de transición.

El azufre, en materiales derivados fósiles, aparece en una variedad de compuestos orgánicos, como tioles, sulfuros, disulfuros, y los que tienen características más refractarias como tiofenos, benzotiofenos, y dibenzotiofenos.

Los mecanismos de reacción HDS propuestos para el tiofeno han sido descriptos de al menos cuatro formas diferentes [15, 16, 17, 18], resumidas en la Figura 2.1. En términos generales se puede afirmar que la reacción consiste de 2 pasos fundamentales, la ruptura del enlace C-S y la hidrogenación. El orden en el cual se producen estos pasos, así como el proceso específico de escisión del enlace C-S, están todavía abiertos a debate.

Los catalizadores HDS más usados han sido derivados de una variedad de sulfuros de metales de transición y sus sitios activos han sido estudiados. Los catalizadores industriales estándar están basados en  $\text{MoS}_2$  soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y promovido por Co o Ni; los sitios catalíticamente importantes han sido descriptos en términos

**Figura 2.1** – Mecanismos propuestos para la HDS heterogénea de tiofeno.

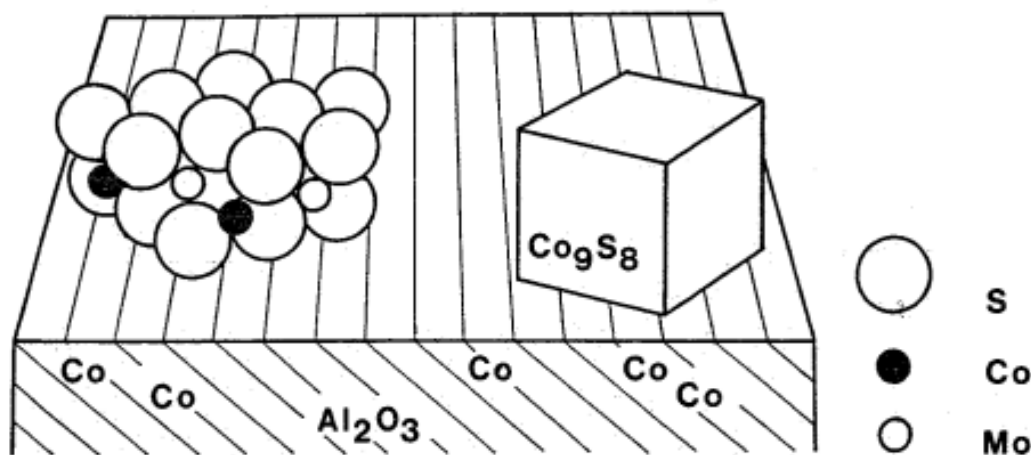


de una fase tipo CoMo-S en la cual los dos metales y el sulfuro están estrechamente asociados.

Los pasos para construir el catalizador son los siguientes: se impregna los poros del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con soluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mn}_7\text{O}_{24}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , para luego luego secarlos y calcinarlos; los óxidos precursores resultantes son luego sulfurados al tratarlos con una mezcla  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (u otras moléculas sulfuradas, como tiofeno). Se considera que el producto resultante se encuentra completamente sulfurado y, por lo tanto, el  $\text{MoO}_3$  se ha transformado a  $\text{MoS}_2$  y los iones de cobalto se encuentran en un ambiente sulfídico. Considerando que el ambiente de síntesis del catalizador es altamente reductor con  $\text{H}_2\text{S}$  siempre presente, la termodinámica predice que el molibdeno en el mismo debe existir en la forma de  $\text{MoS}_2$ . Estudios de EXAFS confirman estas suposiciones[19, 20, 21].

El  $\text{MoS}_2$  tiene una estructura de capas tipo sándwich con los átomos de Mo entre capas de S, donde las interacciones azufre-azufre entre dominios vecinos es débil. Los

**Figura 2.2** – Estructuras de las diferentes formas en las que el Co puede presentarse en el catalizador de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido por Co.[25]



crisales crecen en forma de plaquetas, con 2 dimensiones grandes paralelas al plano basal del sulfuro y una dimensión pequeña perpendicular al mismo. Topsøe y col. sostienen que el  $\text{MoS}_2$  aparece en los catalizadores industriales como parches de una capa arrugada de un solo bloque de ancho[16]. Otros estudios reportan la formación de cristalitas de  $\text{MoS}_2$  en forma de plaquetas algunas orientadas en forma paralela a la superficie del soporte y otras con un ángulo distinto de cero. Estudios de los sitios activos del sistema  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  concluyeron que es más probable que la catálisis se produzca sobre los bordes y esquinas de las plaquetas de  $\text{MoS}_2$ [22, 23, 24].

El cobalto puede existir en una variedad de formas en el catalizador promocionado de  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : como cristalitas de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sobre la superficie del soporte, como iones absorbidos sobre la superficie de las cristalitas de  $\text{MoS}_2$  y en sitios tetraedricos de la red cristalina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26], la Figura 2.2 muestra esquemáticamente estas posibles formas. Dependiendo de las concentraciones relativas de Co y Mo y de el pre-tratamiento realizado, los catalizadores sulfurados contienen una gran cantidad de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  o iones cobalto adsorbido sobre las plaquetas de  $\text{MoS}_2$ . Al combinar estudios Mössbauer con estudios de las actividades catalíticas Topsøe y col. concluyeron que el efecto promotor del cobalto esta relacionado a los iones de Co adsorbidos sobre el  $\text{MoS}_2$ [27]. Farragher fue el primero en sugerir que los iones de Co están adsorbidos sobre los bordes de las plaquetas de  $\text{MoS}_2$ [28]. Estudios posteriores de Chianelli y col., a través de escaneo Auger de mono cristales de  $\text{MoS}_2$  promovidos con Co[29],

comprobaron esta suposición.

Basándonos en los resultados experimentales que demuestran que el sitio activo debe estar formado por átomos de Mo y Co expuestos en los bordes de las plaquetas de  $\text{MoS}_2$ , y dada la complejidad del sistema que incluye los átomos metálicos, los de azufre y el soporte, proponemos en esta tesis estudiar teóricamente, a través de la DFT, la posibilidad de modelar dicho sitio activo como clústers bimetalicos de Mo y Co. Este modelo permite profundizar el conocimiento de los efectos del Co como promotor aislándolo de la influencia de enlace azufre-metal y del soporte.



# Capítulo 3

## Marco Teórico

### 3.1. Teoría de la Funcional Densidad

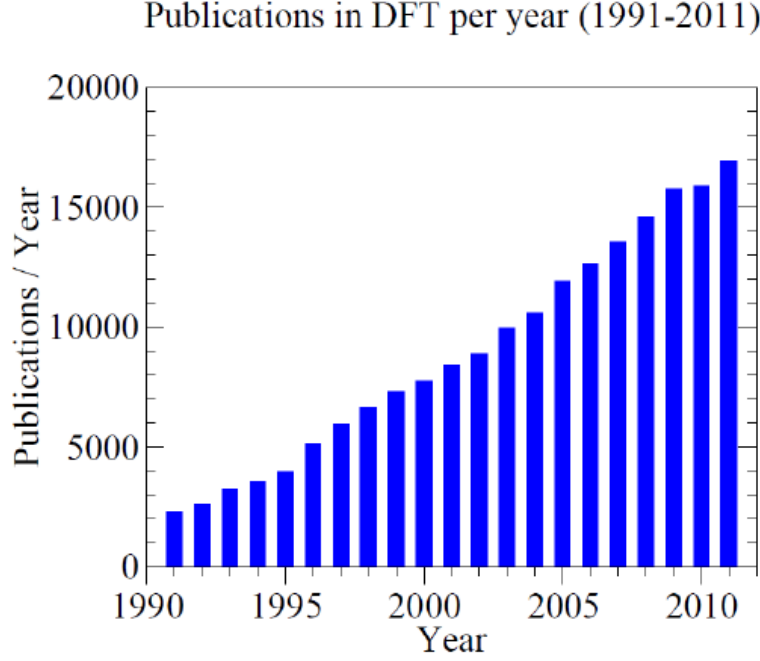
La Teoría de la Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método mecano cuántico para describir la estructura electrónica de un sistema de muchos cuerpos. Esta descripción esta basada en una propiedad física bien definida, la densidad electrónica. Es en su desarrollo, formalmente exacta, sin embargo no se conocen las funcionales exactas y, por lo tanto, se vuelve necesario recurrir a formas aproximadas. Como se puede observar en la Figura 3.1, la DFT moderna goza de una enorme popularidad en el último periodo gracias, fundamentalmente, a su relación entre precisión y tiempo de calculo. En este capítulo se detallan los elementos básicos de esta teoría, así como sus limitaciones.

#### 3.1.1. Elementos básicos de la DFT

La DFT moderna esta basada en dos teoremas de Hohenberg y Kohn[31]. El primero de ellos dice que las propiedades del estado fundamental de un sistema de muchos electrones están determinadas por una densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  única. El segundo teorema prueba que la energía  $E[\rho(\mathbf{r})]$  sera la mínima del sistema cuando la densidad electrónica sea la densidad del estado fundamental  $\rho^{GS}(\mathbf{r})$ .

Usualmente la energía de un sistema molecular se calcula dentro de la aproximación Born-Oppenheimer[32], es decir que, debido a la gran diferencia de masas, el movimiento de los núcleos y el de los electrones se tratan por separado. Dentro de esta aproximación se suele tratar clásicamente a los núcleos y a los electrones moviéndose en un potencial Coulómbico a su alrededor.

Figura 3.1 – Publicaciones relacionadas a la DFT por año.[30]



La energía DFT total se puede escribir como una funcional de la densidad electrónica,

$$E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E^{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E^{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E^{nn} \quad (3.1)$$

donde  $T$  es la energía cinética de los electrones,  $E^{ne}$  es la energía de la interacción electrón-núcleo,  $E^J$  es la porción clásica de la energía electrón-electrón (como definiremos a continuación),  $\tilde{E}^{xc}$  la energía de intercambio y correlación (la porción no clásica de la interacción electrón-electrón) y  $+E^{nn}$  es la energía de interacción núcleo-núcleo. Las contribuciones individuales a la energía están definidas de la siguiente manera,

$$E^{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \int V^{ne}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = - \sum_a \int \frac{Z_a\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \quad (3.2)$$

$$E^{nn}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{a,b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (3.3)$$

donde  $a$  y  $b$  son los índices para los átomos,  $Z$  es la carga nuclear,  $\mathbf{R}$  las coordenadas de los núcleos y  $V$  el potencial de la energía correspondiente. Las funcionales exactas

para  $T$  y  $E^{ee}$  no son conocidas en forma exacta por lo que se han desarrollado una serie de aproximaciones. Kohn y Sham propusieron la idea de aproximar la energía cinética a través de la introducción de los llamados orbitales de Kohn-Sham (KS)  $\psi_i(\mathbf{r})$ , que al igual que en la teoría de Hartree y Fock, se expanden en una serie de funciones base[33]. La aplicación del principio variacional a la ecuación de Schrödinger para un sistema ficticio de electrones no interactuantes permite separar el problema en un sistema de ecuaciones mono-electrónicas de la forma

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \forall_i \quad (3.4)$$

cumpliendo además que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i n_i = N \quad (3.5)$$

donde  $-1/2\nabla^2$  es el operador energía cinética,  $V(\mathbf{r})$  es el potencial mono-electrónico,  $n_i$  es la ocupación electrónica de cada orbital y  $N$  el número total de electrones en el sistema. Estas ecuaciones describen el movimiento de un electrón en un potencial efectivo  $V(\mathbf{r})$ . Ese electrón, sin embargo no interactúa de forma directa con los otros electrones. Por lo tanto la energía cinética de este sistema no interactuante  $T^s[\rho(\mathbf{r})]$  puede escribirse como

$$T^s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i n_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i n_i \epsilon_i - \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

Para poder obtener una teoría formalmente exacta se define a la energía de intercambio y correlación como la diferencia entre la energía cinética exacta y la energía cinética de nuestro sistema aproximado de electrones no interactuantes, mas la repulsión electron-electron no clásica.

$$E^{xc} = E^{ee} - E^J + (T - T^s) \quad (3.7)$$

La energía total según el desarrollo de Kohn-Sham entonces quedara expresada como

$$E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = T^s[\rho(\mathbf{r})] + E^{ne}[\rho(\mathbf{r})] + E^J[\rho(\mathbf{r})] + E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E^{nn} \quad (3.8)$$

De esta forma se puede obtener la energía del estado fundamental minimizando  $E^{DFT}[\rho]$  en una búsqueda variacional de  $\rho$  con la condición de que

$$\left. \frac{\delta E^{DFT}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.9)$$

y por lo tanto, vemos que

$$\left. \frac{\delta E^{DFT}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = -V(\mathbf{r}) + [V^{ne}(\mathbf{r}) + V^J[\rho] + V^{xc}[\rho]]_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + \text{const} = 0 \quad (3.10)$$

donde

$$V^{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E^{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.11)$$

De estas expresiones podemos despejar  $V(\mathbf{r})$

$$V(\mathbf{r}) = [V^{ne}(\mathbf{r}) + V^J[\rho] + V^{xc}[\rho]]_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + \text{const} = 0 \quad (3.12)$$

Este conjunto de ecuaciones forman la condición de auto-consistencia que puede ser resuelta iterativamente a partir de una densidad inicial de prueba: a partir de esta densidad se calcula  $V(\mathbf{r})$  que luego se introduce en el sistema de ecuaciones mono-electrónicas para obtener una nueva densidad, que será usada como punto de partida para el siguiente ciclo. Este ciclo continúa hasta que el cambio en la densidad y la energía entre ciclos consecutivos es menor a un umbral de corte.

La aproximación propuesta por Kohn y Sham permite calcular de forma indirecta pero exacta la mayor parte de la energía cinética, la que corresponde al sistema no interactuante de electrones. Utilizando esta aproximación y reordenando las ecuaciones, en base al desarrollo anterior, la energía total DFT tiene la siguiente forma

$$E^{DFT}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int V^J[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int V^{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E^{nn} \quad (3.13)$$

Como queda claro en esta expresión, tanto la  $E^{xc}$  como el  $V^{xc}$  requieren de algún tipo de forma funcional aproximada.

### 3.1.2. Funcionales de Intercambio y Correlación

Debido a que la expresión exacta de la energía de intercambio y correlación  $E^{xc}$  no es conocida, una serie de aproximaciones de complejidad creciente fueron desarrolladas. En esta sección resumiremos las más importantes .

Dentro de la aproximación local de la densidad (LDA) la energía  $E^{xc}$  se calcula como

$$E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.14)$$

donde  $\epsilon^{xc}$  indica la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas de electrones homogéneo de densidad  $\rho$ .  $\epsilon^{xc}$  se divide usualmente en una parte de intercambio  $\epsilon^x$  y otra de correlación  $\epsilon^c$ . La primera parte puede derivarse para un gas homogéneo de electrones y tiene la forma funcional

$$\epsilon^x[\rho] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (3.15)$$

Para  $\epsilon^c$  se conocen valores precisos. En 1980 Ceperley y Alder calcularon numéricamente, a través de métodos de Monte Carlo cuántico[34], valores que permitieron luego a Vosko, Wilk y Nusair interpolar esos valores y proponer una forma analítica para  $\epsilon^c$ , dando lugar al popular funcional VWN[35]. Dado que LDA esta basado en considerar a la densidad como una gas homogéneo de electrones, solo puede representar correctamente sistemas donde la densidad varia lentamente, por lo que no es realista para moléculas. A pesar de esto, muchas propiedades moleculares, como geometrías y frecuencias vibracionales, pueden ser calculadas dentro de rangos razonables con este tipo de funcional. Sus limitaciones pueden observarse al calcular enlaces de hidrógeno y energías de enlace, que son normalmente sobrestimadas.

Con el objetivo de considerar ahora la variación de la densidad dentro de un sistema de electrones se desarrolló la aproximación generalizada del gradiente(GGA). La energía de intercambio y correlación, para este nivel de aproximación, es ahora una función tanto de la densidad como del gradiente de la densidad:

$$E^{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.16)$$

La GGA mejora la precisión en la descripción en todo los niveles con respecto a LDA, con un incremento en costo computacional relativamente menor. Uno de los

exponentes de este tipo de funcional, que se mantienen entre los más usados tanto por la precisión que provee como por la sólida base teórica detrás de su formulación, es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof, llamado PBE[36].

Un paso más allá se encuentran los llamados meta-GGA, donde el funcional incluye una dependencia con la derivada segunda de la densidad electrónica y/o una dependencia de la densidad de energía cinética de Kohn-Sham. Estos funcionales mejoran solo ligeramente los resultados obtenidos al nivel GGA.

Una aproximación diferente son los llamados funcionales híbridos. En estos se incluye una porción de intercambio exacto obtenido en un cálculo tipo Hartree-Fock con parámetros empíricos. El funcional híbrido derivado de PBE llamado PBE0[37, 38] mezcla el intercambio HF con el intercambio PBE en una relación 1 a 3, con la correlación PBE completa.

$$E^{xc,PBE0} = \frac{1}{4}E^{x,HF} + \frac{3}{4}E^{x,PBE} + E^{c,PBE} \quad (3.17)$$

Una clasificación útil de los funcionales fue propuesta por Perdew, llamada "la escalera de Jacob"[39]. Los peldaños de esta escalera son los distintos niveles de aproximación, con los peldaños superiores tendiendo a resultados más precisos (y cálculos más costosos) con la aspiración de llegar al *cielo* de la precisión química. Los primeros 5 escalones son en orden: LDA, GGA, meta-GGA, funcionales híbridos y los llamados funcionales RPA, por sus siglas en inglés, Random Phase Approximation. Los funcionales GGA y meta-GGA son considerados como funcionales semi-locales puesto que incluyen las contribuciones energéticas de la densidad electrónica en el punto  $\mathbf{r}$  y representan sus alrededores con el gradiente de la densidad. Las contribuciones no locales, es decir la contribución a la energía de intercambio y correlación en el punto  $\mathbf{r}$  como función de la densidad en cualquier otro punto  $\mathbf{r}'$ , están dadas por el intercambio exacto incluido (parcialmente) en los funcionales híbridos y los peldaños superiores de la escalera. Existen pocos ejemplos de funcionales del quinto peldaño y no han sido probados exhaustivamente todavía.

## 3.2. Pseudo-potenciales

El modelado de sistemas que contienen átomos pesados, como metales de transición, presenta una serie de dificultades características que limitan la posibilidad de su estudio por métodos convencionales:

**El incremento del número de electrones y funciones de base**

Al incrementarse el número de electrones, la mayoría de ellos cercanos al núcleo, se incrementa el número de funciones necesarios para describirlos, y como consecuencia, el costo computacional del cálculo. Los algoritmos actuales para el cálculo de estructura electrónica crecen en costo computacional con el cubo o la cuarta potencia del número de funciones utilizados, tienen crecimiento de tipo  $N^{3-4}$ , lo que significa que una duplicación en el número de funciones aumenta el tiempo de cálculo hasta en 16 veces. Esto limita el tamaño de los sistemas que pueden ser modelados en tiempos razonables, lo que a su vez, restringe el tipo de fenómenos que se pueden estudiar.

### **El problema de la correlación electrónica**

El peso relativo de la correlación electrónica es mayor en átomos de elementos pesados que en los átomos ligeros por lo cual se vuelve un factor importante en el cálculo de sistemas con metales de transición. Este problema surge de despreciar las repulsiones electrón-electrón instantáneas en los esquemas de cálculo ab initio más sencillos. La necesidad de considerar estas interacciones de forma correcta aumenta, además, debido a la presencia de un gran número de estados excitados de baja energía que *compiten* con el estado fundamental a la hora de realizar una descripción del sistema como la combinación de múltiples configuraciones (métodos tipo Coupled Cluster o de Configuration Interaction). Si bien esto es necesario para una descripción correcta de los aspectos energéticos del problema, para los sistemas de mayor tamaño (en número de átomos y de electrones) o complejidad, se vuelve necesario hasta para una descripción cualitativa del enlace. El tipo de cálculos que contemplan este problema y tratan de recuperar información sobre la correlación son más costosos aún, y su costo crece como  $N^{5-7}$ .

### **Efectos relativistas**

El último problema del cálculo de sistemas que contienen átomos pesados está relacionado con el desprecio de los efectos relativistas derivados de la velocidad de movimiento de los electrones más internos, que se acerca a fracciones no despreciables de  $c$ , la velocidad de la luz en el vacío. Al tener en cuenta estos efectos los electrones internos tienden a contraerse, lo que tiene consecuencias indirectas sobre los electrones de valencia. El aumento de la densidad electrónica en las regiones cercanas al núcleo disminuye el valor de la carga nuclear efectiva cambiando el potencial coulombiano que afecta los electrones de valencia, siendo la capa K es la que más se contrae. Además produce efectos notables sobre los acoplamientos Espin-Orbita

Una solución tentativa frente a los problemas antes expuestos es el uso de pseudopotenciales. Este enfoque aprovecha el hecho bien conocido de que la mayoría

de las propiedades de interés de un sistema están determinadas por los electrones más externos de cada átomo, conocidos como electrones de valencia. De esta manera el pseudopotencial reemplaza los  $Q$  electrones internos con una función potencial que afecta los electrones de valencia de tal manera de reproducir el comportamiento correcto de estos últimos y al mismo tiempo reducir de forma considerable el costo computacional. Es decir, al aplicar un pseudopotencial para los  $Q$  electrones internos y una función base apropiada para los electrones del espacio de valencia, el costo computacional se reduce de  $N^{3-4}$  a  $(N - Q)^{3-4}$ , por lo que la reducción en tiempo de calculo será mayor al aumentar el número de electrones que consideremos parte del Core o carozo. La desventaja de aplicar esta aproximación es que al aumentar  $Q$  y disminuir los electrones de valencia obtendremos resultados cada vez más alejados a los obtenidos al usar funciones base all-electron.

Resulta inmediato ver como el uso de pseudopotenciales mitiga el primero de los problemas expuestos arriba, puesto que reduce de forma efectiva el número de funciones y electrones a ser considerados explícitamente. Esto permite tratar eficazmente sistemas más grandes o los mismos sistemas a niveles más exigentes de teoría. Por ejemplo al incluir la correlación electrónica podemos reducir el costo computacional de  $N^{5-7}$  a  $(N - Q)^{5-7}$ . Por otro lado también permite tener en cuenta los efectos relativistas al parametrizar los pseudopotenciales a partir de cálculos all electron con un hamiltoniano relativista.

Los más comunes y extendidos de estos pseudopotenciales se conocen como Effective Core Potentials (ECP). La forma de calculo y parametrización de estos pseudopotenciales a sido ampliamente discutida en la bibliografía[40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48] y no será reproducida aquí. La característica distintiva de los ECP, que los diferencia del resto de los pseudopotenciales, es que genera pseudo-orbitales atómicos de valencia donde la parte interna de la función radial no tiene nodos y la parte externa de la función se ajusta muy precisamente a la curva de los orbitales verdaderos (all electron).

Existen múltiples estudios[49, 50] que prueban la precisión y reducción en tiempo de calculo de este tipo de metodología. Estos estudios muestran también que la elección del tamaño de carozo, es decir, el número de electrones  $Q$ , y de la función base asociada son fundamentales para obtener resultados aproximados correctos. Como regla general se recomienda usar carozos que no incluyan a los orbitales  $(n-1)s$ ,  $(n-1)p$ ,  $(n-1)d$  y  $(n)s$ , donde  $n$  es el número cuántico principal máximo. Esta recomendación se debe a que si bien los orbitales  $(n-1)s$  y  $(n-1)p$  no son orbitales de valencia y no



forman parte de los enlaces, sus radios son muy similares a los de los orbitales (n-1)d y (n)s de valencia y la interacción entre estos no puede ser descrita por una simple función potencial constante.

Para profundizar sobre estos conceptos y la utilidad de los pseudopotenciales ver las referencias[51, 52].

En este trabajo se utilizaron las funciones de base Def2-TZVP del grupo de Ahlrichs y colaboradores[53], que son de tipo all-electron para los átomos livianos y para el cobalto, y acompañada por un ECP que reemplaza los 28 electrones más internos para el molibdeno[54]. Como veremos en capítulos siguientes el uso de este tipo de core permite obtener resultados razonables para geometrías y energías, mientras que cores de mayor tamaño predicen estructuras planas y lineales que no se condicen con resultados previos u obtenidos por otras metodologías.



# Capítulo 4

## Metodología

### 4.1. Aspectos generales

Todos los cálculos se realizaron utilizando el funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) en el contexto de la aproximación generalizada del gradiente a la teoría del funcional de la densidad, GGA-DFT. La base Def2-TZVP es usada para todos los átomos[53]. Esta es una base all-electron para Co y se usa acompañada de un pseudopotencial para Mo, que es utilizado para representar los 28 electrones internos [54].

Para obtener las estructuras iniciales de los clústers puros se propusieron una serie de geometrías de alta simetría para cada tamaño de clúster. Estas geometrías fueron optimizadas y las más estables para cada tamaño se usaron como punto de partida para los clústers bimetálicos. Para ambos tipos de clústers se optimizó, además, la energía con respecto a la multiplicidad de espín electrónico.

Asumiendo un modelo tipo donación  $\sigma$  - retrodonación  $\pi$  para la reacción entre los clústers y la molécula problema, el tiofeno, usamos un estudio del cambio de poblaciones atómicas calculadas según el análisis poblacional de Mulliken[55], para seleccionar los mejores clústers y sobre ellos probar la actividad catalítica.

Sobre estas estructuras seleccionadas se estimaron las barreras de energía de acercamiento del tiofeno con geometrías congeladas, sobre cada posible sitio de adsorción (átomos, enlaces y caras). Para aquellos sitios de adsorción donde la curva tenía un mínimo, y no existían barreras notables se procedió a optimizar el sistema clúster + tiofeno.

Por último, sobre estos sistemas optimizados se analizó la estabilidad relativa de adsorción, el cambio en los órdenes de enlace de Mayer[56] y distancias de los enlaces S-C en el tiofeno, los cambios de las poblaciones atómicas y la estructura electrónica por medio de diagramas de densidades de estado.

## 4.2. Definición de algunas propiedades útiles

En esta sección se definirán algunas propiedades energéticas y electrónicas que serán usadas a lo largo del texto.

### Energía de atomización por átomo

$$E_{at} = \frac{(-E_{molecula} + E_{atomos})}{N_{atomos}} \quad (4.1)$$

donde  $E_{atomos}$  es la sumatoria de la energía de los átomos que componen la molécula y  $N_{atomos}$  es el número total de átomos.

### Afinidad electrónica

$$EI = E^+ - E^0 \quad (4.2)$$

donde  $E^+$  es la energía del especie en forma catiónica y  $E^0$  es la energía de la especie neutra.

### Energía de ionización

$$AE = E^0 - E^- \quad (4.3)$$

donde  $E^-$  es la energía del especie en forma aniónica y  $E^0$  es la energía de la especie neutra.

### Energía de adsorción

$$E_{ads} = (E_{clster} + E_{tiofeno}) - E_{sist.t+c} \quad (4.4)$$

donde  $E_{sist.t+c}$  es la energía del sistema optimizado compuesto por el tiofeno adsorbido sobre el clúster y,  $E_{clster}$  y  $E_{tiofeno}$  son las energías de el clúster y el tiofeno aislados.

### 4.3. Detalles Técnicos

Debido a la bien documentada dificultad en alcanzar la convergencia en el proceso auto-consistente (SCF) en este tipo de sistemas, debimos hacer uso de opciones de cálculo más exigentes. Se usaron criterios de convergencias más estrictos que los habituales con aceleradores de convergencia estándares como DIIS[57], salvo para los casos extremos donde nos vimos obligados a usar solo la opción de Static Damping o amortiguación estática. Este último método consiste en la mezcla de las densidades nuevas, resultante de cada interacción SCF, y viejas, con la intención de amortiguar la variación de la densidad y así asegurar la convergencia.

$$P_{nueva, amortiguada} = (1 - \alpha)P_{nueva} + \alpha P_{vieja} \quad (4.5)$$

donde  $P$  es la densidad y  $\alpha$  es el factor de amortiguación y debe tener valores menores a 1. Para los casos más problemáticos se usaron valores de  $\alpha$  entre 0,9 y 0,95. Esta última opción permitió converger todos los casos, al costo de alargar los tiempos de cálculo.

Durante la optimización de geometría no se imponen restricciones de simetría. La optimización se considera completa cuando el elemento máximo del vector gradiente de la energía electrónica total con respecto a las coordenadas atómicas cae debajo de un umbral de  $3 \times 10^{-4}$  unidades atómicas. Además, la energía electrónica total también se minimiza con respecto a la multiplicidad de espín electrónica, que se mantiene fija durante una determinada optimización de geometría. Cuando la estructura geométrica se considera optimizada, se construye la matriz Hessiana de la energía electrónica total con respecto a las coordenadas atómicas, y luego se la diagonaliza. De esta manera, los autovalores de la matriz Hessiana se utilizan para verificar si la geometría encontrada es un mínimo local en la superficie de energía potencial del clúster dado. Cuando se encuentran uno o más autovalores negativos de la matriz Hessiana, los autovectores correspondientes se utilizan para distorsionar la geometría previamente optimizada para obtener una nueva geometría inicial, que luego se reoptimiza. El procedimiento es repetido hasta encontrar un mínimo local.

Para acelerar los cálculos, se utilizó la opción de resolución de la identidad en su versión RI-J que utiliza una base auxiliar[58] para fitear la densidad electrónica durante el cálculo de la repulsión Culombica. Todos los cálculos se realizan con el programa ORCA[59].



# Parte II

## Resultados





# Capítulo 5

## Molibdeno

### 5.1. Clústers de Mo puro

Como fue definido en capítulos anteriores, el estudio de clústers puros de molibdeno es importante porque permite establecer una línea de base para luego compararla con los clústers bimetalicos y así dilucidar el efecto del átomo dopante (Co) sobre la geometría, estructura electrónica y reactividad.

Los clústers de Mo han sido ampliamente estudiados con una variedad de métodos y enfoques, debido a su importancia en diversos campos, como la nanotecnología, ciencia de materiales y la catálisis. A pesar de todos estos esfuerzos las geometrías de equilibrio, y, por lo tanto, el resto de sus propiedades, de los clústers pequeños están todavía abiertas a debate.

Dos de los estudios más recientes y exhaustivos son los trabajos de Zhang y col. (ZH)[60] y Aguilera-Granja y col. (AG)[61].

El primer trabajo presenta resultados para clústers de Mo desde el dímero hasta  $\text{Mo}_{55}$  obtenido con DFT utilizando como conjunto de base funciones de tipo ondas planas y un espacio de valencia que incluye los electrones  $4d^5 5s^1$  solamente. Los autores también llevaron a cabo algunos cálculos incluyendo los electrones  $4p^6$  en el espacio de valencia, encontrando que, aunque el carozo más pequeño proporciona mejores resultados para el dímero, los resultados para el Mo masivo, o bulk, son más satisfactorios cuando se utiliza el carozo mayor. Por lo tanto, los clústers restantes se estudiaron utilizando el carozo más grande para representar los electrones internos. Estos cálculos fueron realizados con el programa VASP[62].

AG realizaron cálculos DFT periódicos en pequeños clústers de molibdeno que contienen hasta 13 átomos usando una combinación lineal de orbitales numéricos pseudoatómicos para representar los electrones de valencia  $4d^5 5s^1$ . En ese trabajo no se realizaron pruebas adicionales con un carozo más pequeño.

El hallazgo más sorprendente informado en esos trabajos es la tendencia mostrada por los clústers más pequeños a formar estructuras tanto lineales como planas con longitudes de enlace cortas y largas alternadas, las cortas con valores muy similares a la longitud de enlace encontrado en  $\text{Mo}_2$ . Tal alternancia en las longitudes de enlace conduce a una estabilización natural de las estructuras con un número par de átomos, y en algunos casos, se informa que las estructuras lineales y planas son los estados fundamentales para determinados tamaños de clúster. ZH, por ejemplo, encontraron que el estado fundamental de  $\text{Mo}_4$  es un paralelogramo, pero un isómero lineal formado por dos dímeros separados por una distancia de  $3.18 \text{ \AA}$  está relativamente cerca en energía. AG, por otro lado, encontraron que tanto  $\text{Mo}_3$  como  $\text{Mo}_4$  se caracterizan por estados fundamentales lineales con una clara tendencia a formar enlaces cortos, mientras que para  $\text{Mo}_5$ ,  $\text{Mo}_6$ , y  $\text{Mo}_7$  informan estados fundamentales con geometrías planas en el con la tendencia a formar dímeros. Más sorprendente, los autores informan isómeros planos estables para  $\text{Mo}_8$ ,  $\text{Mo}_9$  y  $\text{Mo}_{10}$  que compiten en energía con el isómero 3D más estable, para esos tamaños de clústers.

Más recientemente, Min [63] estudió pequeños clústers de Mo, desde el dímero al octámero, mediante cálculos DFT periódicos utilizando ondas planas y un pseudopotencial del tipo PAW, o Projector Augmented-Wave por sus siglas en inglés, con una configuración de valencia  $4d^5 5s^1$ . Las subcapas  $4s$  y  $4p$  fueron considerados como estados semicore. El autor muestra que la inclusión de estados semicore reduce considerablemente la tendencia a formar dímeros y, como consecuencia, la alternancia dada por el efecto par-impar en la energía de atomización es casi inexistente.

Tal alternancia tampoco fue observada el trabajo de Pis Diez [64], en el que cálculos DFT no periódicos que utilizan la aproximación del carozo congelado (frozen core) se utilizaron para estudiar los clústers de Mo hasta el tetrámero.

Considerando estos antecedentes, se estudiaron las estructuras de los clústers de Mo con tamaños entre 2 y 10 átomos a partir de geometrías iniciales de 2 y 3 dimensiones, sin imponer restricciones de simetría. Estas se describen en detalle en la siguiente sección para cada tamaño de clúster. Es importante remarcar que el uso del funcional de intercambio y correlación PBE permite hacer una comparación directa de los resultados de este trabajo con los de las referencias citadas pues es común a

todos los trabajos (el funcional PW91 que usa ZH es similar a PBE, cumpliéndose en éste algunas condiciones de contorno extras). De esta manera, la calidad del pseudopotencial es la única variable que puede dar lugar a los diferentes resultados.

Una parte de los resultados volcados en este capítulo fueron publicados originalmente en [65].

Se encontraron un total de 60 isómeros de clústers de Mo, entre los tamaños ya mencionados. Las geometrías de estos isómeros se adjuntan en el DVD que acompaña este trabajo, y el listado de energías en el Apéndice A. En los párrafos que siguen, se detallan aquellos isómeros de baja energía que se encuentran a no más de 80 meV/at del mínimo para ese tamaño.

Debido a que el dímero se ha estudiado tan a fondo, el mismo fue usado para ajustar y validar el método computacional y los parámetros técnicos de cálculo, es decir, conjuntos de funciones base, límites de convergencia SCF y algoritmos de convergencia, etc. Al mismo tiempo nos permitió comparar nuestro funcional de intercambio y correlación seleccionado, PBE, con otro usado habitualmente para este tipo de sistemas, el M06-L del grupo de Truhlar[66]. Se probaron tres conjuntos de base, Def2-SVP y Def2-TZVP por el grupo Ahlrichs [53] y el LANL2TZf del grupo de Martin [67], junto con el pseudopotencial asociado que, similar al usado por Min, deja 14 electrones para ser calculados explícitamente en la configuración  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1 5p^0$ . Estas combinaciones de conjuntos de base y funcionales tienen una utilidad bien documentada en la descripción de clústers de metales de transición y moléculas conteniendo metales de transición. Los resultados y la comparación con los valores experimentales más recientes de la literatura se compilan en el Cuadro 5.1.

La combinación PBE/Def2-TZVP proporciona los mejores valores para la energía de atomización ( $E_{at}$ ), 1,947 eV/at, y una longitud de enlace ( $R_e$ ) de 1,926 Å, en comparación con el Re experimental de 1,93 – 1,94 Å[68, 69] y  $E_{at}$  de  $2,237 \pm 0,01$  eV/at[70]. Esta combinación de conjunto de funciones base y funcional también fue la más estable y eficiente desde el punto de vista computacional. A partir de este conjunto de resultados podemos afirmar que seleccionar el funcional PBE, que permite una comparación más directa con resultados de bibliografía, no implica una pérdida de calidad en la representación del sistema ni en la estabilidad del cálculo. El resto de los tamaños de clúster se calcularon utilizando esta configuración.

Se puede ver en el Cuadro 5.2 que las energías de atomización son mucho mejor descritas por aquellos métodos que usan un carozo grande para representar los electrones internos. Sin embargo, las distancias de equilibrio obtenidas con esos

**Cuadro 5.1** – Comparación de pares funcional | base.

Funcional   Base	$E_{at}$	$R_e$
M06-L   Def2-SVP	1,870	1,905
M06-L   Def2-TZVP	1,892	1,897
M06-L   LANL2TZf	1,852	1,917
PBE   Def2-SVP	1,953	1,927
PBE   Def2-TZVP	1,947	1,926
PBE   LANL2TZf	1,814	1,936
Experimental [68]	$2,06 \pm 0,38$	1,93
Experimental [69]		1,94
Experimental [70]	$2,24 \pm 0,01$	

**Cuadro 5.2** – Energías de atomización( $E_{at}$  en eV/at) y distancias de equilibrio  $R_e$  para el Mo<sub>2</sub>. Todos los calculo son estados singletes.

	$E_{at}$	$R_e$
Zhang et al [60]	2,54	1,80
Aguilera-Granja et al [61]	2,23	1,65
Min [63]	1,89	1,94
Este trabajo	1,95	1,93
Experimental [68]	$2,06 \pm 0,38$	1,93
Experimental [69]		1,94
Experimental [70]	$2,24 \pm 0,01$	

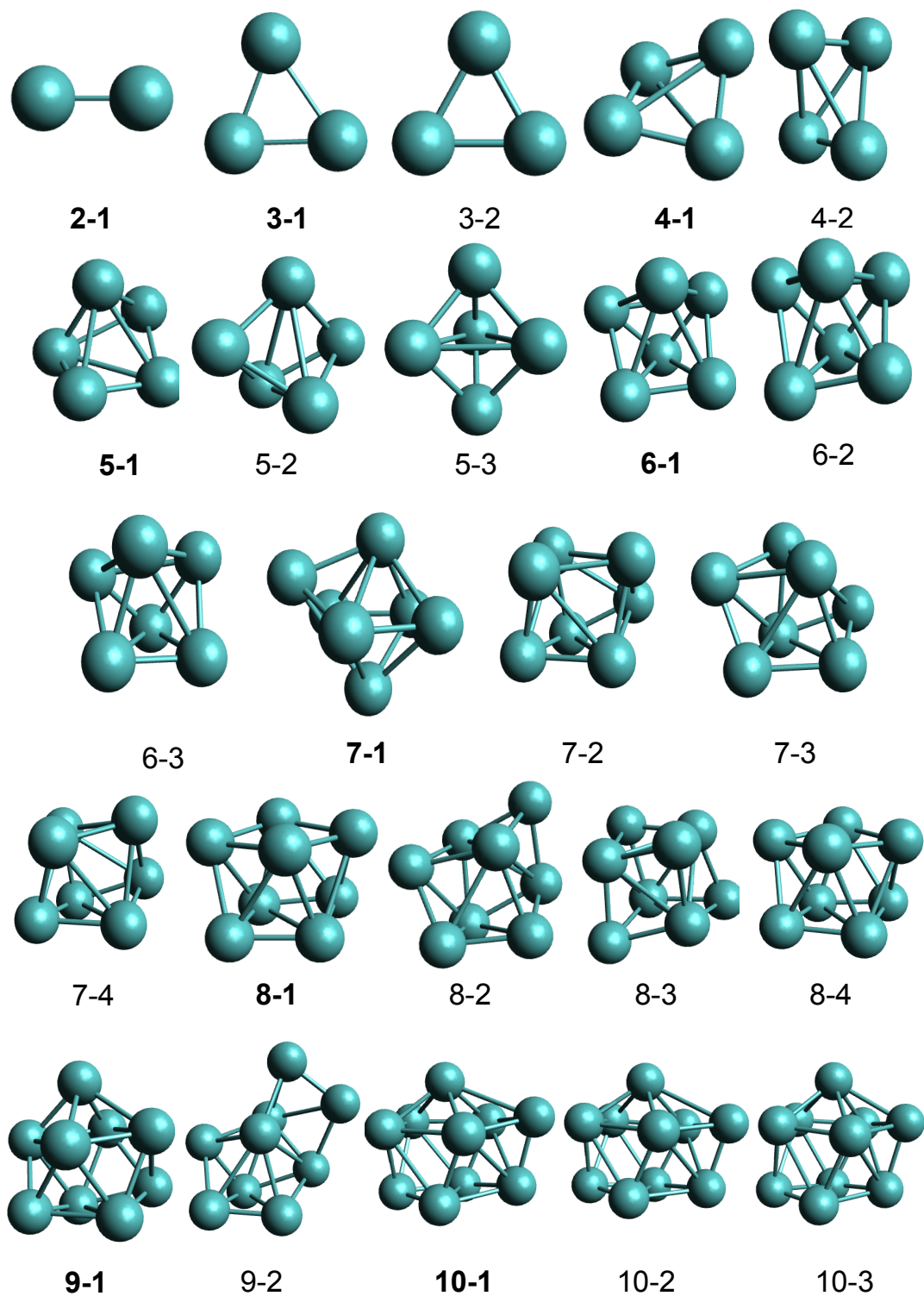
métodos son consistentemente más cortas que los valores experimentales. Por otro lado, los métodos de carozo pequeño proporcionan distancias de equilibrio que están en excelente acuerdo con las medidas experimentales. En estas últimas, las energías de atomización están subestimadas. Es de esperar, entonces, que nuestra metodología proporcione buenas geometrías y que subestime las energías de atomización.

Se construyeron tres geometrías iniciales para el trímero, a saber, el triángulo equilátero, un triángulo agudo y un triángulo obtuso. No se exploraron geometrías lineales como posibles conformaciones para  $\text{Mo}_3$ . Se encontró que en el  $\text{Mo}_3$ , el estado fundamental (o ground state, GS) se caracteriza por un estado electrónico triplete y una geometría triangular aguda con una energía de atomización de 2,11 eV/at. También se encontró un triángulo equilátero con la misma multiplicidad y con casi la misma energía de atomización que el GS. Se encontró, además, otro isómero que no se detalla. El Cuadro 5.3 enumera las propiedades relevantes de los isómeros más estables de  $\text{Mo}_3$  encontradas y su comparación con los valores informados por otros autores, mientras que la Figura 5.1 muestra las geometrías de equilibrio de esos isómeros de  $\text{Mo}_3$ . Tanto ZH como Min encontraron también un triángulo agudo como el GS de  $\text{Mo}_3$ . Además, ZH informa una estructura lineal estable, a 290 meV/at por encima del GS triangular y que exhibe una longitud de enlace corta de 1,80 Å y una más larga de 2,92 Å. AG, por otro lado, encontraron que el GS es una estructura lineal con una longitud de enlace corta de 1,61 Å y una larga de 2,89 Å.

Se construyeron geometrías de partida tanto 2D como 3D para el caso de  $\text{Mo}_4$ . En particular, un cuadrado y un rombo se tomaron como puntos de partida para el caso bidimensional, mientras que un tetraedro y un rombo ligeramente fuera del plano se usaron para las estructuras tridimensionales. Como se observa en la Tabla 5.3, el GS, que es un rombo fuera del plano, está caracterizado por un estado electrónico singlete y una energía de atomización de 2,66 eV/at. Un tetraedro fuertemente distorsionado, también caracterizado por un estado electrónico singlete, se encontró a 50 meV/at por encima del GS. Se encontraron otros dos isómeros estables de mayor energía que no se detallan. Ver la Figura 5.1 para las geometrías de equilibrio de los isómeros más estables de  $\text{Mo}_4$  encontrados. Min informó una estructura cuadrada plana distorsionada con longitudes de enlace de aproximadamente 2,20 Å como el GS de  $\text{Mo}_4$ [63]. AG informaron que el GS de  $\text{Mo}_4$  es un tetrámero lineal con dos longitudes cortas de enlace de 1,59 Å y una larga de 2,95 Å[61]. ZH informaron que el GS del tetrámero de molibdeno es un paralelogramo con dos longitudes de enlace cortas de 1,83 Å[60]. Estos autores también observaron un tetraedro distorsionado

**Cuadro 5.3** – Energías de atomización ( $E_{at}$ , en eV/at), multiplicidad electrónica de espín ( $M = 2S + 1$ ) y distancias de enlace de equilibrio ( $R_e$ , en Å, se indican las distancias más corta, la más larga y la promedio) para los isómeros más estables de  $Mo_n$ , con  $n = 3 - 6$ . Ver Figura 5.1 por las etiquetas.

clúster	$E_{at}$	M	$R_e$
3-1	2,11	3	2,165-2,413-2,250
3-2	2,11	3	2,218-2,219-2,218
Zhang et al. [60]	2,25	3	2,04-2,34-2,14
Aguilera-Granja et al. [61]	1,96	7	1,61-2,89-2,25
Min [63]	2,08	3	2,17-2,42-2,25
4-1	2,66	1	2,224-2,993-2,480
4-2	2,61	1	2,074-2,668-2,469
Zhang et al. [60]	2,84	1	1,83-3,09-2,52
Aguilera-Granja et al. [61]	2,71	1	1,59-2,95-2,04
Min [63]	2,61	1	2,17-2,42-2,25
5-1	2,96	1	2,251-2,843-2,488
5-2	2,93	3	2,269-2,866-2,482
5-3	2,93	1	2,324-2,811-2,486
Zhang et al. [60]	2,84	1	2,26-2,77-2,43
Aguilera-Granja et al. [61]	2,50	5	1,68-2,88-2,50
Min [63]	2,92	1	2,25-2,84-2,49
6-1	3,29	1	2,194-2,798-2,509
6-2	3,25	3	2,292-2,797-2,506
6-3	3,25	3	2,261-2,929-2,520
Zhang et al. [60]	3,16	1	1,86-2,97-2,57
Aguilera-Granja et al. [61]	2,99	1	1,62-2,94-2,28
Min [63]	3,25	1	2,19-2,79-2,59



**Figura 5.1** – Geometrías de equilibrio para los isómeros estables de  $\text{Mo}_n$ , con  $n = 3 - 10$ . También se incluyen los isómeros con energías hasta 60 meV/at mayores al GS correspondiente.

con dos longitudes de enlace cortas de 1,86 Å y cuatro más largas a solo 10 meV/at por encima del GS.

En el caso del pentámero, las geometrías de partida fueron el pentágono regular, la bipirámide trigonal, la pirámide cuadrada y una derivada del tetrámero GS en el que el quinto átomo de Mo se encuentra coronando la parte superior del rombo fuera del plano, a la que llamamos estructura “bote”. Se encontraron cinco isómeros estables de los cuales se detallan los tres de menor energía. El GS es una versión distorsionada del rombo fuera del plano coronado o “bote”, caracterizado por un estado electrónico singlete, longitudes de enlace en un rango de 2,25 a 2,84 Å, y una energía de atomización de 2,96 eV/at, ver Tabla 5.3 y Figura 5.1. Otro rombo distorsionado fuera de plano coronado, caracterizado por un estado electrónico triplete y una bipirámide trigonal que con un estado electrónico singlete, se encuentran alrededor de 30 meV/at por arriba del GS. Min encontró un GS que es notablemente similar al encontrado en este trabajo, con distancias de enlace casi idénticas y una energía de atomización de 2,92 eV/at. AG informaron un pentágono deformado con dos longitudes de enlace cortas de 1,68 Å es el GS del Mo<sub>5</sub>. Estos autores también reportaron un isómero 3D con dos longitudes de enlace cortas y a unos 70 meV/at por encima del GS. ZH, por otro lado, informaron que una bipirámide trigonal sin longitudes de enlace cortas es el GS del pentámero. Otro isómero 3D con dos longitudes de enlace cortas fue encontrado por estos autores a solo 20 meV/at por encima del GS.

Las geometrías iniciales para Mo<sub>6</sub> fueron el hexágono regular, el octaedro y la pirámide de base pentagonal. Como se puede ver en la Tabla 5.3, se encontró que el GS del hexámero es un estado electrónico singlete con una geometría octaédrica ligeramente deformada de longitud de enlace promedio 2,51 Å y un valor de  $E_{at}$  de 3,29 eV/at, véase también la Figura 5.1. Dos octaedros distorsionados cuasi-degenerados caracterizados por un estado electrónico triplete se encuentran a solo 40 meV/at por encima del GS. También se obtuvieron otros tres isómeros estables de mayor energía que no se detallan. Min informó un octaedro distorsionado muy similar al GS de Mo<sub>6</sub> reportado en este trabajo. ZH informaron una especie de bipirámide de base trigonal coronada como el GS del hexámero, caracterizada por tres enlaces cortos. Estos autores informaron también un isómero 2D formado por dos paralelogramos que comparten un lado a solo 80 meV/at por encima del GS. AG informaron una estructura plana con tres longitudes de enlace cortas de aproximadamente 1,70 Å como GS de Mo<sub>6</sub>. Otro isómero 3D con tres longitudes de enlace cortas fue informado



por estos autores a aproximadamente 70 meV/at por encima del GS.

Para Mo<sub>7</sub>, las geometrías iniciales fueron el heptágono regular, la bipirámide de base pentagonal, un octaedro coronado en una de sus caras y una versión de la estructura anterior que se obtiene luego de realizar una rotación interna seguida de una compresión. En adelante, designaremos a este último tipo de estructuras como colapsadas. Se encontraron un total de diez isómeros de los cuales se detallan los cuatro de menor energía. La Tabla 5.4 muestra que el GS que se encontró es un octaedro distorsionado coronado en una de sus caras, con una longitud de enlace promedio de 2,53 Å y un  $E_{at}$  de 3,42 eV/at, y se caracteriza por un estado electrónico singlete. Tres isómeros del tipo bipirámide de base pentagonal distorsionada se encuentran entre los 10 y 20 meV/at por encima del GS y presentan estados electrónicos singlete, triplete y quintuplete, respectivamente. Sus geometrías se muestran en la Figura 5.1. El GS reportado por Min para Mo<sub>7</sub> es nuevamente muy similar a la encontrada en el presente trabajo. AG informaron un isómero 2D con tres longitudes de enlace corta para el GS del heptamero de molibdeno y una estructura 3D también con tres longitudes de enlace cortas a aproximadamente 100 meV/at por encima del isómero 2D. El GS encontrado por ZH para el heptamero es un octaedro coronado en una de sus caras y contiene solo dos longitudes de enlace cortas. Estos autores también informaron otro isómero 3D con tres longitudes de enlace cortas que se encuentra a solo 70 meV/at por encima del GS.

Se construyó una variedad de geometrías iniciales 2D y 3D para Mo<sub>8</sub>. En el caso de las estructuras 2D, las geometrías iniciales fueron el octágono regular, un heptágono con el octavo átomo en el centro, y dos segmentos lineales puestos en paralelo formados por cuatro átomos cada uno, dando lugar a una especie de escalera. Las estructuras 3D iniciales incluyeron el cubo, un cubo con una distorsión monoclinica y una serie de octaedros doblemente coronados en los que los dos átomos coronantes están ubicados en el centro de las diferentes caras. Para este tamaño se encontraron diez isómeros estables y se detallan los cuatro de menor energía a continuación. El GS es un octaedro en el que los dos átomos coronantes están ubicados en dos caras adyacentes con un  $E_{at}$  de 3,55 eV/at y se caracterizan por un estado electrónico quintuplete. Se encontró, además, que tres isómeros se encuentran entre 10 y 20 meV/at por encima del GS. Dos de ellos son cubos fuertemente distorsionados caracterizados por un estado electrónico singlete y un estado electrónico triplete, respectivamente, mientras que el tercer isómero es similar en geometría al GS pero exhibe un estado electrónico triplete. Curiosamente, Min informa para el GS una

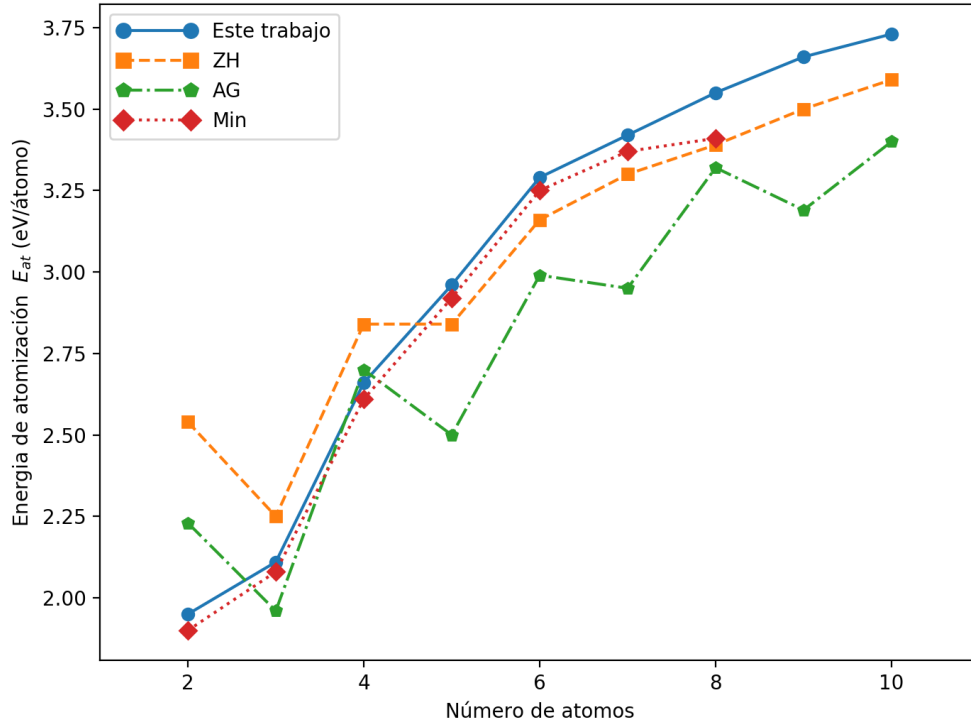
**Cuadro 5.4** – Energías de atomización ( $E_{at}$ , en eV/at), multiplicidad electrónica de espín ( $M = 2S + 1$ ) y distancias de enlace de equilibrio ( $R_e$ , en Å, se indican las distancias más corta, la más larga y la promedio) para los isómeros más estables de  $Mo_n$ , con  $n = 7 - 10$ . Ver Figura 5.1 por las etiquetas.

clúster	$E_{at}$	M	$R_e$
7-1	3,42	1	2,342-2,796-2,485
7-2	3,41	3	2,241-2,882-2,541
7-3	3,41	1	2,248-2,953-2,546
7-4	3,40	5	2,321-2,941-2,545
Zhang et al. [60]	3,30	3	2,00-3,24-2,56
Aguilera-Granja et al. [61]	2,95	3	1,71-2,91-2,49
Min [63]	3,37	1	2,34-2,80-2,48
8-1	3,55	5	2,282-2,918-2,561
8-2	3,54	3	2,329-2,939-2,549
8-3	3,53	1	2,405-2,868-2,559
8-4	3,53	3	2,295-2,750-2,507
Zhang et al. [60]	3,39	1	2,02-2,88-2,54
Aguilera-Granja et al. [61]	3,31	1	1,62-3,03-2,68
Min [63]	3,41	1	2,21-2,86-2,56
9-1	3,66	1	2,393-2,984-2,549
9-2	3,60	1	2,153-2,871-2,563
Zhang et al. [60]	3,50	3	2,34-2,73-2,48
Aguilera-Granja et al. [61]	3,19	3	1,63-3,15-2,68
10-1	3,73	3	2,224-2,853-2,548
10-2	3,71	1	2,201-2,910-2,545
10-3	3,71	3	2,312-2,910-2,561
Zhang et al. [60]	3,59	9	2,31-2,85-2,55
Aguilera-Granja et al. [61]	3,40	1	1,62-3,31-2,72

geometría de equilibrio muy similar a la encontrada en el presente trabajo, pero caracterizado por un estado electrónico singlete en lugar del quintuplete mencionado anteriormente. ZH también informaron un octaedro bi-coronado como GS de  $\text{Mo}_8$ , caracterizado por un estado electrónico singlete y cuatro longitudes de enlace cortas. Además, este autor encontró otros dos isómeros a solo 20 meV/at por encima del GS y sin longitudes de enlace cortas. AG informaron también un octaedro bi-coronado muy distorsionado como GS para el octamero, caracterizado por un estado electrónico singlete y cuatro longitudes de enlace cortas.

Se consideran dos estructuras de inicio 2D para el estudio de  $\text{Mo}_9$ , a saber, el nonágono regular y un octágono con el noveno átomo en el centro de la estructura. Por otro lado, las geometrías iniciales 3D incluyen una variedad de bipirámides pentagonales bi-coronadas, un cubo coronado y una versión parcialmente colapsada de la misma, un cubo con el noveno átomo en su centro, y un pentágono ubicado sobre un cuadrado. Se encontró que el GS resultante era una bipirámide pentagonal bi-coronada distorsionada con una distancia de enlace promedio de 2,55 Å y una energía de atomización de 3,66 eV/at como se puede observar en la Tabla 5.4 y Figura 5.1. Otra bipirámide pentagonal bi-coronada se encuentra solo a 60 meV/at por encima del GS. Ambos isómeros se caracterizan por un estado electrónico singlete. Se encontraron, además, otros catorce isómeros estables de mayor energía. ZH informaron que el GS del  $\text{Mo}_9$  es un derivado de dos cuadrados rotados uno respecto al otro y con un estado electrónico triplete. Los autores no hicieron referencia a la presencia de longitudes de enlace cortas en ese isómero. AG informaron un GS para el nonamero de molibdeno, muy similar al encontrado en el presente trabajo. La estructura se caracteriza por un estado electrónico triplete y exhibe tres longitudes de enlace cortas. Estos últimos autores también informaron un isómero 2D estable alrededor de 60 meV/at por encima del GS y con cuatro longitudes de enlace cortas.

Finalmente, se construyeron varias estructuras iniciales para  $\text{Mo}_{10}$ . Las estructuras 2D incluyen el decágono regular y un nonágono en el que el décimo átomo se encuentra en su centro. Para el caso 3D, las estructuras iniciales comprenden dos pirámides cuadradas conectadas por sus bases y una versión colapsada de la misma, dos pentágonos uno encima del otro y una versión distorsionada de esta, y un hexágono con el séptimo átomo ubicado en su centro y un triángulo equilátero en encima del mismo. De acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla 5.4, el GS corresponde a la versión colapsada de las dos pirámides cuadradas conectadas por sus bases con una longitud de enlace promedio de 2,60 Å y una  $E_{at}$  de 3,73 eV/at.

**Figura 5.2** – Gráfica de energías de atomización  $E_{at}$  vs tamaño de clúster.

Este GS se caracteriza por un estado electrónico triplete. Otros dos isómeros se encuentran a 20 meV/at por encima del GS. Presentan una geometría muy similar al GS y se caracterizan por un estado electrónico singlete y un estado electrónico triplete, respectivamente, ver Figura 5.1. AG informaron un estado electrónico singlete con cinco longitudes de enlace cortas como el GS del  $\text{Mo}_{10}$ . Otra estructura, muy similar a la del GS encontrada en el presente trabajo, es mencionada por AG a aproximadamente 300 meV/at por encima del GS. ZH, por otro lado, también encontraron un GS para  $\text{Mo}_{10}$  con la misma estructura que la reportada en el presente trabajo. El estado electrónico de ese GS, sin embargo, se caracteriza por ocho electrones desapareados.

Las energías de atomización de los mínimos locales más estables encontrados en el presente trabajo para  $\text{Mo}_n$ , con  $n = 3-10$ , se muestran en la Figura 5.2 y se comparan

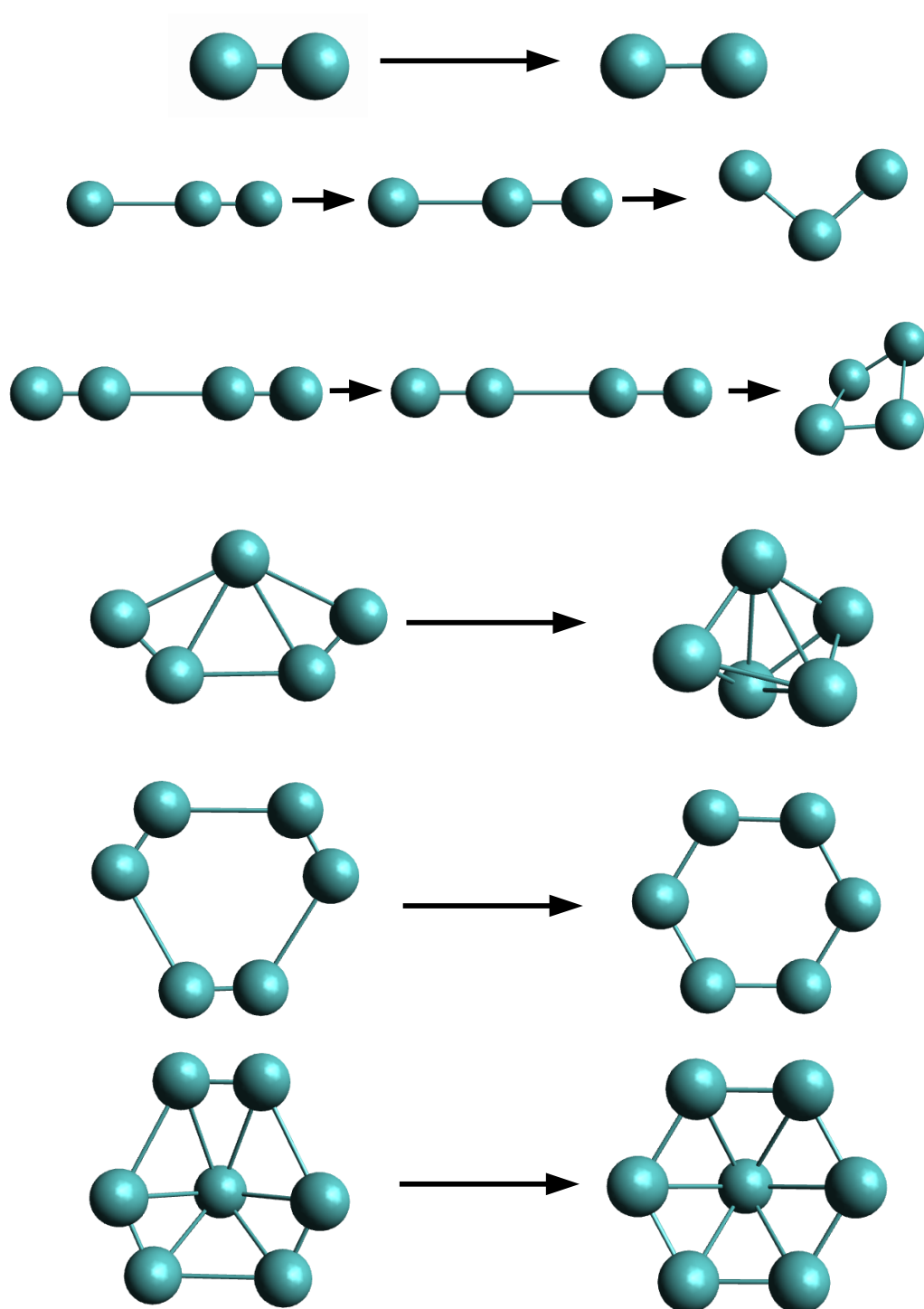
con las energías correspondientes informadas por ZH, AG y Min, respectivamente. El comportamiento en zigzag presentado por las energías de atomización obtenidas por AG y, en menor medida, por ZH son evidentes a partir de la figura. Ese comportamiento favorece energéticamente a aquellos agregados con un número par de átomos debido a la tendencia a la dimerización encontrada por esos autores. Por otro lado, los resultados de este trabajo son muy similares a los reportados por Min. Es importante recordar que las investigaciones realizadas por ZH y AG utilizaron pseudopotenciales que incluyen solamente a los electrones  $4d^5 5s^1$  en los estados de valencia. Min, por otro lado, consideró las subcapas  $4s$  y  $4p$  como estados semicore, mientras que los cálculos de este trabajo incluyeron esas subcapas explícitamente en el espacio de valencia. Estos hechos parecen sugerir que la inclusión de las subcapas  $4s$  y  $4p$ , ya sea como estados semicores o como estados de valencia, es extremadamente importante para describir adecuadamente las características geométricas de los pequeños clústers de molibdeno. La siguiente sección muestra un estudio más profundo sobre la tendencia a la dimerización reportada por ZH y AG.

## 5.2. Tendencia a la dimerización

De acuerdo con los resultados plasmados en este trabajo, la tendencia a la dimerización mostrada para los clústers de molibdeno más pequeños e informada por ZH y AG parece ser un artefacto causado por el uso de pseudopotenciales de carozo grande. Para arrojar luz sobre el efecto del tamaño del carozo, representado por el pseudopotencial, sobre las características estructurales de los pequeños clústers de molibdeno, las geometrías de  $\text{Mo}_2$  a  $\text{Mo}_7$  encontradas por AG se reoptimizaron utilizando la metodología expresada en este trabajo. Este rango de tamaños es donde el aparente efecto par-impar es más notable. La multiplicidad electrónica de espín se mantiene fija al valor informado por AG. El resultado de las reoptimizaciones se resume en la Figura 5.3.

Para  $\text{Mo}_2$  la longitud del enlace aumenta desde el valor original de 1,65 Å a 1,93 Å, mientras que la energía de atomización final cambia a 1,95 eV/at, coincidiendo con los mostrado en el Cuadro 5.2.

Para  $\text{Mo}_3$  el isómero lineal informado por AG con un enlace corto de 1,61 Å, y uno más largo de 2,89 Å sigue siendo lineal después de la optimización con longitudes de enlace de 1,98 y 2,82 Å y una  $E_{at}$  de 1,62 eV/at. Sin embargo, ese isómero lineal es un punto de ensilladura en la superficie de energía potencial del trímero ya que



**Figura 5.3** – Tendencia a la dimerización de clústers de  $\text{Mo}_n$ , con  $n = 2 - 7$ , reoptimizadas con un core o carozo más pequeño. Clústers originales, proporcionados por AG, están del lado izquierdo, mientras que los reoptimizados en este trabajo están del lado derecho. Ver el texto para los casos donde se muestran tres figuras.

la matriz Hessiana de la energía electrónica total con respecto a las coordenadas atómicas exhibe un autovalor negativo. El autovector correspondiente al autovalor negativo se utiliza para perturbar la geometría, que luego es reoptimizada para dar una estructura final triangular con dos longitudes de enlace de 2,195 Å, un ángulo de 96,6° y un  $E_{at}$  de 1,94 eV/at.

En el caso de Mo<sub>4</sub>, el isómero de menor energía encontrado por AG es una estructura lineal con dos longitudes de enlace cortas de 1,59 Å y una más larga de 2,95 Å. Después de la optimización con la presente metodología, el isómero permanece lineal con dos longitudes cortas de enlace de 1,92 Å y una más larga de 3,19 Å. Esta estructura, sin embargo, es un punto de ensilladura en la superficie de energía potencial del tetrámero de acuerdo con el autovalor negativo encontrado después de diagonalizar la matriz Hessiana. Usando el autovector correspondiente a ese autovalor para reoptimizar la geometría, se obtiene un rombo ligeramente tridimensional con dos longitudes de enlace de 2,03 Å y otras dos de 2,64 Å. Un átomo se ubica a 25,5° sobre el plano formado por los otros tres átomos y la energía de atomización del isómero es 2,47 eV/at.

El pentámero plano reportado por AG presenta dos longitudes de enlace cortas de 1,68 Å y cinco longitudes de enlace largas de 2,88 Å. Después de la reoptimización, se encuentra una bipirámide triangular distorsionada, estable, y con longitudes de enlaces dentro del rango de 2,30 a 2,86 Å y un  $E_{at}$  de 2,85 eV/at.

AG informaron un hexágono deformado con tres longitudes de enlace cortas de 1,67 Å y tres más largas de alrededor de 2,97 Å. La reoptimización conduce a un hexágono regular con una longitud de enlace de 2,18 Å y un  $E_{at}$  2,75 eV/at.

Finalmente, la estructura de menor energía reportada por AG para Mo<sub>7</sub> es un hexágono distorsionado con el séptimo átomo en el centro de la figura y unos 35° sobre el plano. El isómero presenta tres longitudes cortas de enlace de 1,76 Å y más largas de aproximadamente 2,90 Å. Después de la reoptimización, se obtiene un hexágono regular con el séptimo átomo ubicado 36° por encima del plano y longitudes de enlace en el rango de 2,20 a 2,69 Å. La energía de atomización de Mo<sub>7</sub> reoptimizado es 3,05 eV/at.

Resumiendo, la tendencia a la dimerización encontrada en pequeños clústers de molibdeno hasta Mo<sub>7</sub> cuando se utilizan pseudopotenciales de carozo grande desaparece cuando se utilizan pseudopotenciales de carozo pequeño. Las longitudes cortas de enlace aumentan notoriamente y el rango de distancias de enlace se reduce. Por otra parte, las estructuras 3D se ven favorecidas por sobre las estructuras lineales

y planas. Es importante enfatizar que las energías de atomización de los isómeros reoptimizados son considerablemente menores que las energías de atomización encontradas en el presente trabajo y que están consignadas en la sección anterior. Esta diferencia podría deberse, probablemente, al hecho de que las reoptimizaciones de las geometrías se llevaron a cabo manteniendo la multiplicidad electrónica fija en el valor informado por AG. Estos resultados indican que los electrones  $4s$  y  $4p$  desempeñan un papel significativo en la formación de enlaces, sin participar de manera directa y, en consecuencia, en la distribución espacial de los átomos en pequeños clústers de molibdeno.



### 5.3. Conclusiones del capítulo

Las propiedades geométricas, electrónicas y magnéticas de los clústeres  $\text{Mo}_n$ , con  $n = 3 - 10$ , se investigaron usando DFT al GGA. Se usó un pseudopotencial de carozo pequeño para representar los electrones internos, mientras que los orbitales atómicos de valencia  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  y  $5s$  se describieron mediante un conjunto de base triple zeta.

Las geometrías de los clústers más estables para cada tamaño son versiones distorsionadas de las estructuras más comunes adoptadas por los clústers de metales de transición. La distancia interatómica promedio muestra un crecimiento gradual de  $2,25 \text{ \AA}$  en el trímero a  $2,55 \text{ \AA}$  en  $\text{Mo}_{10}$ . Las energías de atomización muestran un aumento monótono de  $2,11$  a  $3,73 \text{ eV/at}$ . Los estados electrónicos se caracterizan en la mayoría de los casos por estados electrónicos singlete. Solo  $\text{Mo}_3$  y  $\text{Mo}_{10}$  exhiben un estado electrónico triplete, mientras que  $\text{Mo}_8$  presenta un estado electrónico quintuplete. Para todos los tamaños, se encontraron varios isómeros hasta  $60 \text{ meV/at}$  por encima del estado fundamental correspondiente, lo que indica la complejidad de las superficies de energía potencial en este tipo de sistema.  $\text{Mo}_8$  y  $\text{Mo}_{10}$ , por ejemplo, exhiben estados electrónicos singlete que a solo  $20 \text{ meV/at}$  por encima de los estados fundamentales correspondientes.

La aparente tendencia a dimerizar observada por algunos autores en pequeños clústers de molibdeno se analizó cuidadosamente utilizando la presente metodología. Se muestra que la tendencia a la dimerización desaparece cuando se usa un pseudopotencial de carozo pequeño en lugar de uno de carozo grande. En todos los casos las geometrías reportadas por AG sufren una importante modificación, conduciendo a nuevas geometrías de equilibrio en las que las longitudes de enlace cortas y largas alternadas están completamente ausentes. De esto se concluye que el uso de pseudopotenciales de carozo pequeño es esencial para obtener geometrías realistas para los clústers pequeños de molibdeno.



# Capítulo 6

## Sistema Bimetálico

### 6.1. Clústers de Mo y Co

Los clústers bimetálicos son nuestro modelo para representar el sitio activo en las superficies catalíticas para la reacción de hidrodesulfurización. La determinación de las geometrías más estables y de las estructuras electrónicas de estos clústers aislados es indispensable para luego hacer interactuar estas nanopartículas con la molécula de prueba en HDS, el tiofeno.

A nuestro entender, el único estudio computacional sobre clústers bimetálicos de CoMo pertenece a Liebing y col. (LMTK para abreviar)[13]. En este reciente trabajo se estudiaron las estructuras de clústers de  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  con  $2 \leq n + m \leq 6$  al nivel DFT-GGA con bases all-electron. Uno de los aspectos encontrados es que el momento magnético o la multiplicidad electrónica de espín depende fundamentalmente del número de átomos de Co y aumenta con él. El foco fundamental del trabajo consiste en aplicaciones de espintrónica por lo que el efecto sobre el momento magnético es el principal factor de interés.

En este trabajo se estudiaron clústers bimetálicos tipo  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  con estequiometrías seleccionadas respetando las proporciones experimentales óptimas entre  $n$  y  $m$  obtenidas para estructuras tipo  $\text{Mo}_m\text{Co}_n\text{S}$  soportadas sobre  $\gamma$ -alúmina[1], es decir,  $0,25 \leq n/m \leq 0,60$ . En el Cuadro 6.1 se consignan los distintos clústers que se encuentran dentro de los límites mencionados arriba hasta aquellos que contienen 10 átomos de Mo inclusive. Como se puede observar, el número de estequiometrías posibles aumenta rápidamente con el número de átomos de Mo, así como también aumenta el número de permutaciones posibles para colocar los átomos de Co. Por

**Cuadro 6.1** – Análisis de tamaños y estequiometrías de los clústers bimetalicos a estudiar. Se enumeran aquellos que cumplen las condiciones de máxima actividad catalítica reportados para clústers de  $\text{Mo}_m\text{Co}_n\text{S}$  soportadas sobre  $\gamma$ -alúmina[1], es decir, cumplen que  $0,25 \leq n/m \leq 0,60$ . La primera columna contiene el numero de átomos de Mo,  $m$ , en el clúster. Las columnas 2 y 3 representan los limites inferiores y superiores del número de átomos de Co,  $n$ , con los que se puede dopar los  $m$  átomos de Mo. La cuarta columna consigna el número entero de átomos de Co que entran dentro de dicho rango, y la ultima columna contiene las estequiometrías resultantes.

$m$	$0,25 \times m$	$0,60 \times m$	$n$	Estequiometrías posibles
2	0,5	1,2	1	$\text{Mo}_2\text{Co}$
3	0,75	1,8	1	$\text{Mo}_3\text{Co}$
4	1	2,4	1-2	$\text{Mo}_4\text{Co}$ , $\text{Mo}_4\text{Co}_2$
5	1,25	3	2-3	$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ , $\text{Mo}_5\text{Co}_3$
6	1,5	3,6	2-3	$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ , $\text{Mo}_6\text{Co}_3$
7	1,75	4,2	2-3-4	$\text{Mo}_7\text{Co}_2$ , $\text{Mo}_7\text{Co}_3$ , $\text{Mo}_7\text{Co}_4$
8	2	4,8	2-3-4	$\text{Mo}_8\text{Co}_2$ , $\text{Mo}_8\text{Co}_3$ , $\text{Mo}_8\text{Co}_4$
9	2,25	5,4	3-4-5	$\text{Mo}_9\text{Co}_3$ , $\text{Mo}_9\text{Co}_4$ , $\text{Mo}_9\text{Co}_5$
10	2,5	6	3-4-5-6	$\text{Mo}_{10}\text{Co}_3$ , $\text{Mo}_{10}\text{Co}_4$ , $\text{Mo}_{10}\text{Co}_5$ , $\text{Mo}_{10}\text{Co}_6$

estas razones elegimos restringir nuestro estudio a clústers con hasta un total de 8 átomos, es decir, con  $2 \leq m \leq 6$ ,  $1 \leq n \leq 3$  y  $3 \leq m + n \leq 8$ . De acuerdo a estas consideraciones se estudiaron los siguientes clústers:  $\text{Mo}_2\text{Co}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Co}$ ,  $\text{Mo}_4\text{Co}$ ,  $\text{Mo}_4\text{Co}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Co}_2$ ,  $\text{Mo}_6\text{Co}_2$  y  $\text{Mo}_5\text{Co}_3$ .

Partiendo de las estructuras obtenidas en el capítulo anterior y de estructuras bien conocidas para clústers puros de Mo[65, 71], se calcularon los isómeros de menor energía para cada tamaño. Para generar las geometrías de partida se tomaron los isómeros de menor energía de cada tamaño para las geometrías originales, reemplazando cada posición no equivalente con átomos de Co, generando todas las permutaciones posibles, hasta llegar a la estequiometria deseada.

Una parte de los resultados volcados en este capítulo fueron publicados originalmente en [72].

Se encontraron un total de 80 isómeros estables para las estequiometrías seleccionadas. Las geometrías se adjuntan en el DVD que acompaña este trabajo y el listado

de energías en el Apéndice A. Se detallan más abajo aquellos isómeros que están a no más de 80 meV/at de los de menor energía para cada tamaño y estequiometría. En los casos donde el número de isómeros bajo este límite sea muy grande se detallan los primeros cinco, excepcionalmente seis, isómeros, privilegiando mostrar estructuras con geometrías y/o multiplicidades electrónicas de spin variadas.

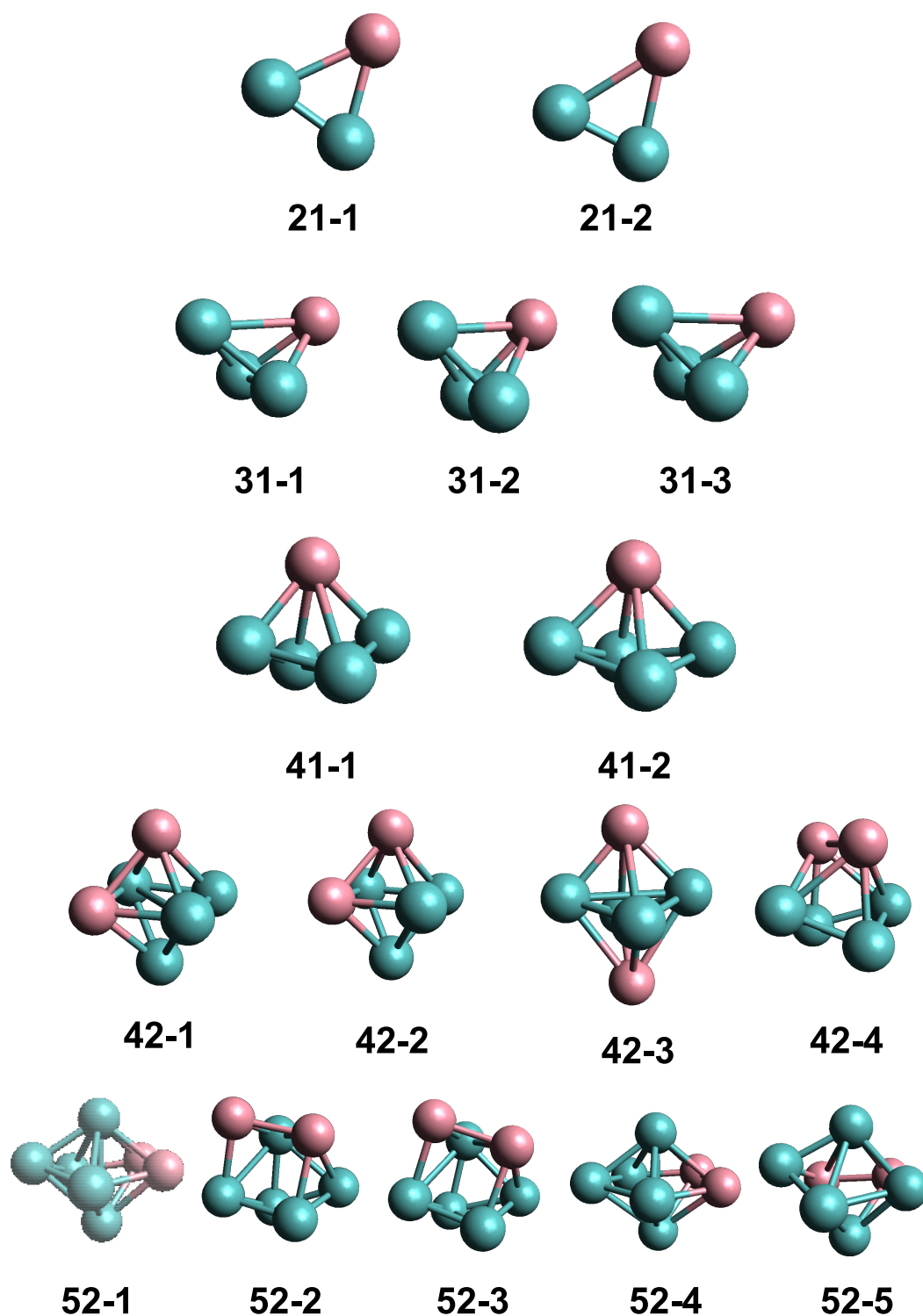
Se encontraron cuatro isómeros estables para  $\text{Mo}_2\text{Co}$ , y se detallan los dos de más baja energía. El isómero de menor energía presenta un estado electrónico doblete, mientras que el otro, caracterizado por un estado electrónico cuatriplete, se encuentra a 41 meV/at por encima en energía. La geometría de equilibrio de ambos isómeros es un triángulo escaleno con un enlace Mo-Mo corto de 2,016 Å para 21-1 y 2,004 Å para 21-2, y enlaces Mo-Co más grandes de 2,386 Å y 2,516 Å, respectivamente. Un resumen de estos resultados se encuentra en la Tabla 6.2 y las geometrías de equilibrio se muestran en la Figura 6.1.

Se reportan tres isómeros estables en el caso de  $\text{Mo}_3\text{Co}$ . Un tetraedro deformado es la geometría adoptada por todos los isómeros. Como se esperaba, las distancias promedio de los enlaces Mo-Co y Mo-Mo son mayores que las encontradas para el caso triatómico. El isómero de menor energía presenta un estado electrónico de cuatriplete, mientras que un estado doblete y un sextuplete se encuentran con energías de 14 y 17 meV/at por arriba del GS, respectivamente.

Se encontraron dos isómeros de baja energía para  $\text{Mo}_4\text{Co}$ . Un tercer isómero estable no se detalla a continuación. Los dos isómeros exhiben la misma geometría, es decir, un rombo fuera del plano conformado por los átomos de Mo, con el átomo de Co en la parte superior, dando lugar a una especie de pirámide cuadrada distorsionada. Los isómeros están separados por 63 meV/at, el de más baja energía está caracterizado por un estado electrónico doblete, mientras que el segundo isómero presenta un estado electrónico cuatriplete. Datos geométricos y otras propiedades de estos sistemas se muestran en la Tabla 6.2, mientras que las geometrías de equilibrio se exhiben en la Figura 6.1.

Como se puede observar en la Figura 6.1, los cuatro isómeros de menor energía encontrados para  $\text{Mo}_4\text{Co}_2$  se caracterizan por tener una geometría tipo octaedro distorsionado, en el que los átomos de Co tienden a ser vecinos. El estado fundamental presenta un estado electrónico quintuplete. Se encuentra, además, que los tres isómeros de baja energía están 15, 18 y 31 meV/at por encima del estado fundamental, y sus estados electrónicos son triplete, quintuplete y septuplete, respectivamente.

En el caso de  $\text{Mo}_5\text{Co}_2$ , se reportan cinco isómeros separados por solo 10 meV/at.



**Figura 6.1** – Geometrías de equilibrio de los isómeros estables de  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  ( $3 \leq m+n \leq 7$ ). Las esferas azul claro representan a los átomos de Molibdeno y las rosadas a los átomos de Cobalto. Para las etiquetas ver Tabla 6.2

**Cuadro 6.2** – Algunas propiedades estructurales y electrónicas de los isómeros estables de  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  calculados en este trabajo. Energías de atomización ( $E_{at}$ , en eV/at), multiplicidad de espín electrónica (M), longitudes de enlace de equilibrio ( $d_{A-B}$ , en Å. Se informa la longitud promedio de enlace si existe más de un enlace A-B ), carga de Mulliken promedio sobre los átomos de Co, afinidad electrónica (AE, en eV) y energía de ionización (EI, en eV) para el estado fundamental (GS) y para los isómeros que están a no más de 60 meV/at por encima del GS. Ver Figuras 6.1 y 6.2 para las etiquetas. Los resultados obtenidos por Liebing y col. (LMTK) [13] también son informados para facilitar la comparación.

clúster (Etiquetas)	$E_{at}$	M	$d_{\text{Mo-Mo}}$	$d_{\text{Mo-Co}}$	$d_{\text{Co-Co}}$	$Q_{av}(\text{Co})$	AE	EI
$\text{Mo}_2\text{Co}$ (21-1)	2,016	2	2,016	2,386	-	-0,133	0,84	5,80
$\text{Mo}_2\text{Co}$ (21-2)	1,975	4	2,004	2,516	-	-0,078	1,11	5,74
$\text{Mo}_2\text{Co}$ (LMTK)	1,78	2	2,07	2,47	-	-	0,8	5,9
$\text{Mo}_3\text{Co}$ (31-1)	2,338	4	2,272	2,531	-	-0,004	1,16	5,46
$\text{Mo}_3\text{Co}$ (31-2)	2,324	2	2,270	2,516	-	-0,031	1,13	5,46
$\text{Mo}_3\text{Co}$ (31-3)	2,321	6	2,314	2,516	-	-0,003	1,20	5,51
$\text{Mo}_3\text{Co}$ (LMTK)	2,05	4	2,42	2,43	-	-	1,0	5,6
$\text{Mo}_4\text{Co}$ (41-1)	2,834	2	2,403	2,536	-	0,066	1,18	5,66
$\text{Mo}_4\text{Co}$ (41-2)	2,771	4	2,396	2,549	-	0,150	1,30	5,44
$\text{Mo}_4\text{Co}$ (LMTK)	2,38	2	2,55	2,46	-	-	0,9	5,2
$\text{Mo}_4\text{Co}_2$ (42-1)	3,021	5	2,397	2,411	2,456	0,036	1,41	5,52
$\text{Mo}_4\text{Co}_2$ (42-2)	3,006	3	2,404	2,396	2,388	0,054	1,41	5,41
$\text{Mo}_4\text{Co}_2$ (42-3)	3,003	5	2,324	2,559	-	-0,018	1,20	5,59
$\text{Mo}_4\text{Co}_2$ (42-4)	2,990	7	2,396	2,569	2,178	0,028	1,42	5,45
$\text{Mo}_4\text{Co}_2$ (LMTK)	2,68	5	2,45	2,49	2,26	-	0,5	5,6
$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ (52-1)	3,191	5	2,479	2,485	2,262	-0,035	1,47	5,35
$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ (52-2)	3,190	3	2,486	2,385	2,266	-0,055	1,51	5,41
$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ (52-3)	3,187	5	2,491	2,426	2,256	-0,065	1,45	5,41
$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ (52-4)	3,186	3	2,533	2,486	2,235	-0,027	1,67	5,18
$\text{Mo}_5\text{Co}_2$ (52-5)	3,181	7	2,505	2,497	2,281	-0,030	1,51	5,32
$\text{Mo}_5\text{Co}_3$ (53-1)	3,267	2	2,502	2,492	2,417	0,025	1,42	5,59
$\text{Mo}_5\text{Co}_3$ (53-2)	3,259	4	2,498	2,500	2,423	0,016	1,53	5,52
$\text{Mo}_5\text{Co}_3$ (53-3)	3,246	4	2,452	2,433	2,321	-0,038	1,59	5,29
$\text{Mo}_5\text{Co}_3$ (53-4)	3,242	2	2,456	2,432	2,312	-0,034	1,60	5,23
$\text{Mo}_5\text{Co}_3$ (53-5)	3,238	6	2,459	2,429	2,331	-0,054	1,58	5,36
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-1)	3,356	3	2,543	2,403	-	-0,138	1,48	5,24
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-2)	3,353	7	2,475	2,492	2,276	-0,037	1,46	5,26
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-3)	3,350	3	2,560	2,477	2,370	-0,029	1,43	5,22
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-4)	3,343	5	2,541	2,444	2,367	-0,071	1,48	5,24
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-5)	3,337	5	2,472	2,449	2,312	-0,055	1,52	5,22
$\text{Mo}_6\text{Co}_2$ (62-6)	3,337	1	2,547	2,376	-	-0,129	1,54	5,22

Todas las estructuras se derivan de una bipirámide pentagonal, en la cual la base muestra diferentes grados de distorsión. La distorsión más apreciable se encuentra en 52-2 y 52-3, ver la Figura 6.1 para las etiquetas, donde un átomo de Co disminuye su número de coordinación de cuatro a tres como consecuencia de la posición fuera del plano de uno de los átomos de Mo. El estado fundamental está caracterizado por un estado electrónico quintuplete. Un aspecto notable es que los dos átomos de Co están unidos en los cinco isómeros. Otros diez isómeros estables de mayor energía también fueron encontrados para este clúster.

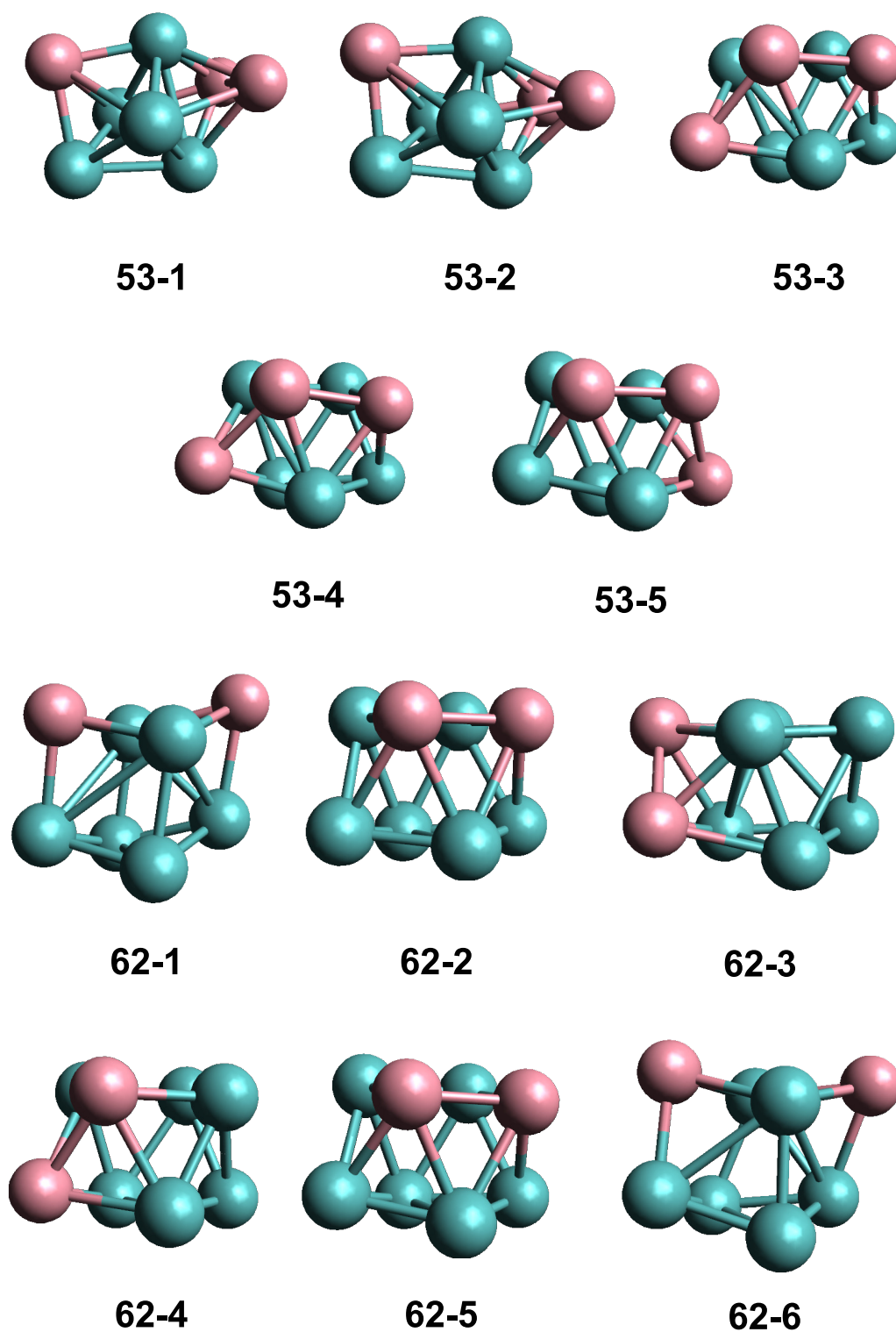
Veintiocho isómeros estables fueron encontrados para  $\text{Mo}_5\text{Co}_3$ , los 5 de menor energía se reportan en la Tabla 6.2. El estado fundamental y el primer isómero de mayor energía, que está apenas 8 meV/at más arriba, se pueden describir como octaedros bi-coronados con dos átomos de Co unidos entre sí. Los otros tres isómeros de baja energía, que se encuentran entre 21 y 29 meV/at sobre el estado fundamental, exhiben una estructura que se asemeja a una bipirámide pentagonal coronada donde los tres átomos de Co están en una fila, vea la Figura 6.2. El estado fundamental se caracteriza por un estado electrónico doblete, mientras que los otros cuatro isómeros son estados electrónicos doblete, cuatriplete y sextuplete.

Se encontraron veintitrés isómeros de  $\text{Mo}_6\text{Co}_2$ , los 6 de menor energía se detallan a continuación. El estado fundamental corresponde a un octaedro, que está coronado en dos caras triangulares adyacentes por los átomos de Co. Esta estructura también puede describirse como dos rombos fuera del plano, uno encima del otro. Dos isómeros de baja energía, 62-3 y 62-6, también presentan esta geometría de equilibrio, ver la Figura 6.2. Por otro lado, los isómeros 62-2, 62-4 y 62-5 muestran una estructura que se describe mejor como una cara cuadrada sobre un rombo ligeramente fuera del plano. Se encuentra que el estado electrónico del estado fundamental es un triplete, mientras que los isómeros de baja energía se caracterizan por estados electrónicos singlete, triplete, quintuplete y septuplete. Los isómeros 62-2 y 62-3 son casi degenerados con respecto al estado fundamental, con una energía de entre 3 y 6 meV/at por encima de este. Los otros isómeros están ligeramente más alejados en energía.

Puede verse en las Figuras 6.1 y 6.2 que los átomos de Co tienden a segregarse cuando hay más de un átomo de Co en el clúster. Las excepciones son los isómeros 42-3, 62-1 y 62-6, en las cuales los átomos de Co están en posiciones opuestas entre sí. Para los clústers 53-1 y 53-2 solo dos de los átomos de Co están unidos, mientras que el tercero está en una posición opuesta al enlace Co-Co.

También es interesante observar que, según las cargas atómicas de Mulliken,





**Figura 6.2** – Geometrías de equilibrio de los isómeros estables de  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  ( $m + n = 8$ ). Las esferas azul claro representan a los átomos de Molibdeno y las rosadas a los átomos de Cobalto. Para las etiquetas ver Tabla 6.2

existe una donación neta de carga electrónica desde los átomos de Mo a los átomos de Co, como se puede deducir de las cargas atómicas promedio en los átomos de Co que figuran en la Tabla 6.2. Cabe señalar, sin embargo, que debido a importantes reordenamientos de carga, algunos átomos de Mo se encuentran cargados negativamente (los datos no se muestran en la tabla). Las excepciones a ese comportamiento son los grupos 41 y 42, para los cuales en casi todos los casos se aprecian donaciones de carga desde átomos de Co a átomos Mo.

La energía de ionización de los estados fundamentales muestra un comportamiento oscilante con máximos locales para los clústers 21, 41 y 53. Por otro lado, las afinidades electrónicas se pueden separar en tres grupos. El primero está formado solo por el clúster 21, con el menor valor de AE. El segundo grupo, con un valor de aproximadamente 1.17 eV, contiene los clústers 31 y 41. El tercero está formado por los clústers 42, 52, 53 y 62, para los cuales se encuentra un AE de aproximadamente 1.45 eV.

Finalmente, se puede ver en la Tabla 6.2 que los resultados coinciden con los reportados por Liebing y col. Las geometrías de equilibrio y multiplicidades electrónicas concuerdan muy bien, con la excepción de la geometría de  $\text{Mo}_4\text{Co}$ , para la cual LMTK encuentra una bipirámide triangular distorsionada (ver referencia [13] para los dibujos). Las energías de atomización reportadas por LMTK son consistentemente más pequeñas que los valores encontrados en esta tesis. Las distancias Mo-Mo promedio encontradas por LMTK son mayores que las aquí reportadas, mientras que no se puede observar una tendencia clara para las distancias Mo-Co promedio. Las afinidades electrónicas reportadas por LMTK son más pequeñas que las encontradas por nosotros, en particular el valor de  $\text{Mo}_4\text{Co}_2$ . Las energías de ionización listadas por LMTK, por el contrario, concuerdan muy bien con los valores obtenidos en este trabajo.

## 6.2. Conclusiones del capítulo

Las propiedades geométricas, electrónicas y magnéticas de los clústers  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$ , con  $2 \leq m \leq 6$ ,  $1 \leq n \leq 3$  y  $3 \leq m + n \leq 8$ , se investigaron usando DFT al nivel GGA con funciones de base triple zeta y un pseudopotencial en el caso de Mo.

Las geometrías de los clústers más estables para cada tamaño son versiones distorsionadas de las estructuras más comunes adoptadas por los clústers de metales de transición. Para cada tamaño existe una gran variedad de isómeros estables, todos dentro de rangos de energía muy acotados, que se diferencian entre ellos tanto geométricamente como por sus configuraciones electrónicas.

La presencia de átomos de cobalto tiende a incrementar la estabilidad de multiplicidades altas, dando un rango de multiplicidades de 1 a 7, con un promedio de 4. Por comparación, en el capítulo anterior vimos como la mayor parte de los clústers de Mo puro estaban caracterizados por estados electrónicos singlete. Esta modificación de las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema al reemplazar átomos de Mo átomos de Co parece ser uno de los efectos más notables del dopado con cobalto.



# Capítulo 7

## Reactividad

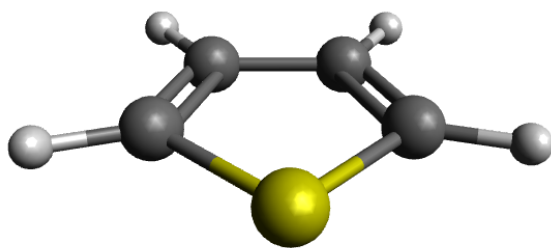
### 7.1. Introducción: El mecanismo

En este capítulo se formulan estimaciones de la reactividad de los clústers, tanto puros como bimetalicos, con la molécula de prueba para la reacción de HDS, el tiofeno.

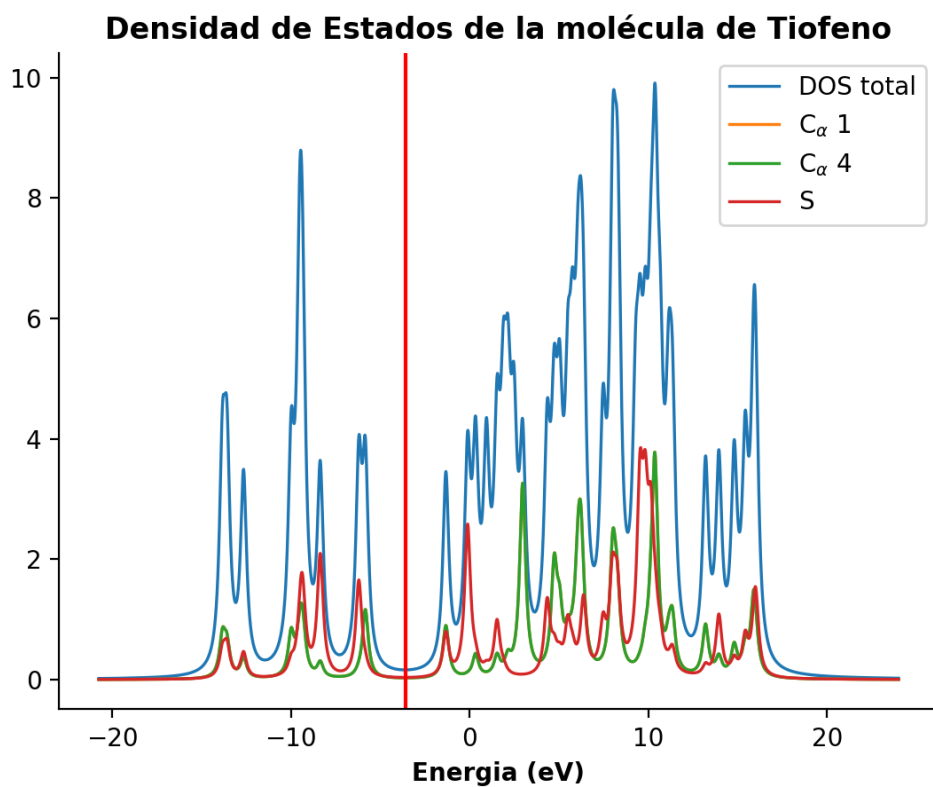
Dada la gran variedad de isómeros estables reportados en los capítulos anteriores, se propone un criterio para seleccionar aquellos clústers que deberían ser, a priori, los más apropiados para catalizar la reacción de HDS en función de su capacidad para adsorber la molécula de tiofeno y facilitar la ruptura de los enlaces C-S. El mecanismo usual con el se racionaliza este proceso es el de la "donación  $\sigma$ -retro-donación  $\pi$ ", también conocido como modelo Dewar–Chatt–Duncanson (DCD) [73, 74, 75]. Este mecanismo requiere que exista una donación de carga desde tiofeno a los orbitales  $sp$  desocupados del clúster metálico, y una retro-donación de carga desde los orbitales tipo  $d$  ocupados o parcialmente ocupados de éste a los orbitales  $\pi$  anti-enlazantes del tiofeno.

Analizando el reordenamiento de los electrones en el clúster al aceptar un electron, propiedad conocida como afinidad electrónica, y al perder un electron, propiedad conocida como energía de ionización, podemos estimar la tendencia que tiene un determinado clúster a cumplir con el modelo DCD sin calcular efectivamente la reacción. Ejemplos de este tipo de análisis pueden encontrarse en la referencia [76].

**Figura 7.1** – Geometría de la molécula de tiofeno aislado.



**Figura 7.2** – Densidad de estados de la molécula de tiofeno aislado. Se grafican también las contribuciones de los  $C_\alpha$  y el S a la DOS total.



## 7.2. La molécula de prueba: el tiofeno

Durante parte de este capítulo haremos referencia a las modificaciones que se producen sobre la molécula de tiofeno al interactuar con los clústers metálicos, por

lo que dedicaremos la siguiente sección a establecer el estado de referencia de nuestra molécula problema.

Descubierto originalmente como un contaminante del benceno, el tiofeno y sus derivados se encuentran en concentraciones apreciables, del 1 al 3 %, en el petróleo. Por su pequeño tamaño y sencillez, el tiofeno se usa a menudo como molécula de prueba en el estudio de reacciones HDS.

La Figura 7.1 muestra la geometría optimizada de la molécula de tiofeno, coincidente con la estructura esperada para este heterociclo aromático. La carga total de Mulliken es igual a 0, lo que nos da una estructura neutra, como era de esperarse. La estructura general de la densidad de estados (DOS) del tiofeno se pueden observar en la Figura 7.2, junto con las densidades de estados parciales correspondientes a los  $C_\alpha$  y al S. Debido a la simetría de la molécula los estados de los  $C_\alpha$  son indistinguibles. Podemos notar que los orbitales de frontera tiene una contribución muy importante tanto del S como de los  $C_\alpha$ . El análisis de los OM confirma esta característica.

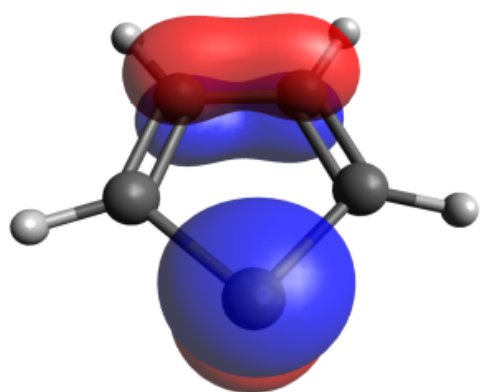
Los OM de frontera del sistema tienen las siguientes energías: para el HOMO-1 es de -6,20 eV; para el HOMO es de -5,83 eV; mientras que para el LUMO es de -1.33 eV; y por último, para el LUMO+1 es de -0,11 eV. Encontramos el nivel de Fermi, línea roja vertical en la figura, en los -3.58 eV. En la Figura 7.3 podemos ver los orbitales de frontera mencionados arriba.

### 7.3. Análisis poblacional

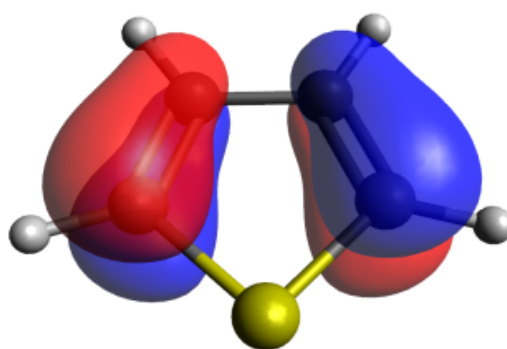
Si bien las transformaciones en la estructura electrónica de cada clúster se modelan en términos de orbitales moleculares, y por lo tanto no están definidos en función de orbitales atómicos con un momento angular  $l$  dado, existen esquemas de partición que permiten dividir la densidad electrónica en los orbitales atómicos que componen los OM correspondientes. En particular en esta tesis se utilizó el esquema de partición de Mulliken [55].

Usando este esquema de partición se calcularon, para todos los clústers mono y bimetalicos reportados en los Capítulos 5 y 6, los cambios en las poblaciones de los orbitales tipo  $sp$  al formar el anión,  $\Delta_{sp}(-)$ , como la diferencia entre la población total  $sp$  (la suma las poblaciones atómicas  $s$  y  $p$  para un dado clúster) del clúster neutro con respecto a la del anión. Un aumento de este valor implica la relativa capacidad del clúster para recibir electrones en los orbitales híbridos de tipo  $sp$ . De forma análoga, se obtuvieron los cambios en las poblaciones  $d$  al formar el catión,

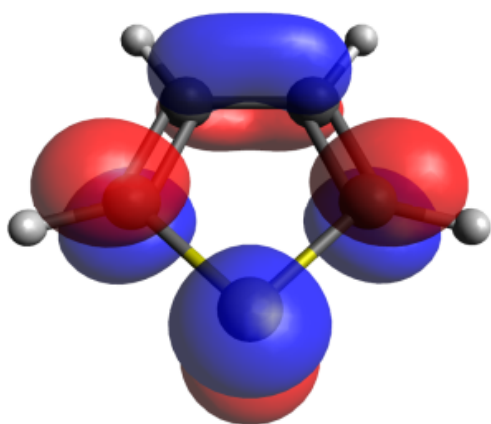
Figura 7.3 – Orbitales moleculares de la molécula de tiofeno.



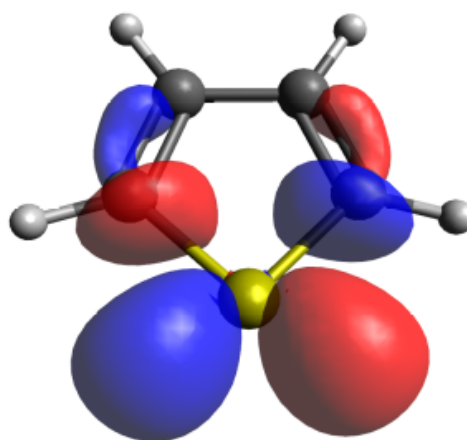
HOMO-1



HOMO



LUMO



LUMO+1



**Cuadro 7.1** – Cambio en las poblaciones  $sp$  y  $d$  de los clústers de Mo puro reportados en capítulos anteriores, después de la adición de un electron ( $\Delta_{sp}(-)$ , en unidades de  $|e|$ ) y después de la remoción de un electron ( $\Delta_d(+)$ , en unidades de  $|e|$ ), respectivamente. Ver Figura 5.1 para las etiquetas.

Clúster	$\Delta_{sp}(-)$	$\Delta_d(+)$
2-1	1,015	-0,017
3-1	1,514	-0,535
3-2	1,121	-0,008
4-1	1,055	-0,091
4-2	1,079	-0,477
5-1	1,158	-0,324
5-2	1,241	-0,117
5-3	1,228	-0,102
5-4	1,224	-0,159
6-1	1,098	-0,262
6-2	1,163	-0,246
6-3	1,091	-0,100
7-1	1,122	-0,261
7-2	0,906	0,078
7-3	1,178	-0,271
7-4	0,943	-0,012
8-1	0,855	-0,133
8-2	0,979	-0,079
8-3	0,897	-0,517
8-4	1,023	0,007
9-1	0,872	-0,060
9-2	0,943	-0,251
10-1	0,973	-0,159
10-2	0,894	-0,041
10-3	0,986	-0,206

$\Delta_d(+)$ , como la diferencia entre la población total  $d$  del clúster neutro y del catión. Un valor más negativo de  $\Delta_d(+)$  indica la capacidad relativa del clúster de retro-donar carga desde orbitales tipo  $d$ . De esta forma se puede obtener un índice de reactividad HDS *a priori* para un dado clúster cuando para el mismo se observa simultáneamente un incremento en la población  $sp$  y una disminución en la población  $d$ .

Finalmente fueron seleccionados aquellos clústers cuyo incremento en la población  $\Delta_{sp}(-)$  fuera mayor a 1,15 |e| y cuya disminución en la población  $\Delta_d(+)$  fuera menor (mas negativo) que -0,2 |e|. Los valores usados como limite surgen de tomar el promedio de cada magnitud e incrementarlo en un 15 % lo que permite mantener un balance entre el tamaño del espacio de posibilidades a explorar y el costo computacional necesario para estudiar dichos casos. Se consideraron a aquellos clústers que cumplen simultáneamente con ambos limites como los mejores candidatos para catalizar la reacción HDS.

Se calcularon las energías y estructuras electrónicas de los cationes y aniones de cada clúster manteniendo la geometría del clúster neutro y optimizando la multiplicidad de espín luego de agregar o remover un electron. Con este método se obtuvieron las energías de ionización y afinidades electrónicas informadas en capítulos anteriores, y los cambios poblacionales reportados en los Cuadros 7.1 y 7.2.

Como era de esperar, todos los clústers exhiben el comportamiento deseado, es decir un incremento en la población  $sp$  ( $\Delta_{sp}(-)$ ) y una disminución en la población  $d$  ( $\Delta_d(+)$ ) como consecuencia del proceso de ionización.

Examinando el Cuadro 7.1 podemos ver que los clústers de Mo puro que muestran un crecimiento en la población  $sp$  mayor a 1,15 |e|, son 3-1, 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 6-2 y el 7-3. De la misma forma aquellos clústers que muestran una disminución en la población total  $d$  son, a saber, 3-1, 4-2, 5-1, 6-1, 6-2, 7-1, 7-3, 8-3, 9-2 y 10-3. De aquí concluimos que los clústers de Mo puro más aptos para la reacción HDS son, *a priori*, 3-1, 5-1, 6-2 y 7-3.

De forma análoga, basados en los datos del Cuadro 7.2, podemos concluir que los clústers bimetálicos de Co y Mo mejor adaptados para participar de la reacción HDS son 21-1, 31-2, 41-1 y 52-4.

## 7.4. Curvas de acercamiento

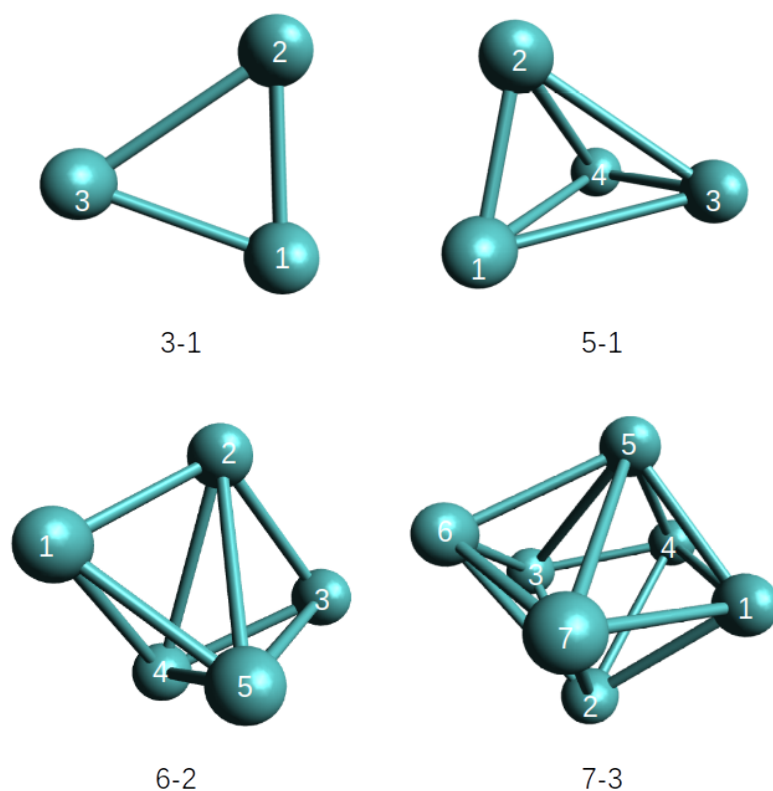
Para los clústers seleccionados en la sección anterior se estudian aquí las interacciones entre los clústers propiamente dichos y la molécula de prueba, el tiofeno,

**Cuadro 7.2** – Cambio en las poblaciones  $sp$  y  $d$  de los clústers bimetálicos de Mo y Co reportados en capítulos anteriores, después de la adición de un electron ( $\Delta_{sp}(-)$ , en unidades de  $|e|$ ) y después de la remoción de un electron ( $\Delta_d(+)$ , en unidades de  $|e|$ ), respectivamente. Ver Figura 6.1 y Figura 6.2 para las etiquetas.

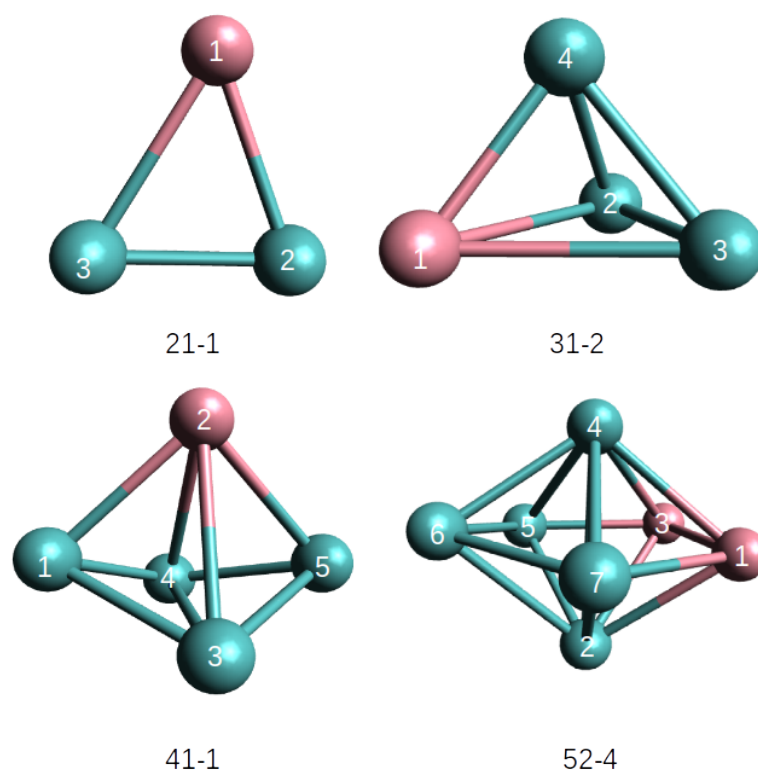
Clúster	$\Delta_{sp}(-)$	$\Delta_d(+)$
21-1	1,420	-0,646
21-2	1,099	-0,045
31-1	1,142	0,058
31-2	1,265	-0,201
31-3	0,808	-0,004
41-1	1,255	-0,288
41-2	1,241	-0,087
42-1	1,047	-0,055
42-2	1,054	-0,076
42-3	0,983	0,004
42-4	0,980	-0,114
52-1	0,988	-0,181
52-2	1,061	-0,164
52-3	0,931	-0,186
52-4	1,203	-0,356
52-5	0,790	-0,040
53-1	0,851	0,050
53-2	0,926	-0,277
53-3	0,908	-0,067
53-4	0,925	-0,036
53-5	0,873	-0,142
62-1	0,979	-0,306
62-2	0,885	-0,340
62-3	0,981	-0,271
62-4	0,902	-0,101
62-5	0,961	-0,379
62-6	1,080	-0,369

para una serie de sitios de interacción propuestos, a medida que la distancia entre el sitio y el tiofeno se vuelve más pequeña. Estas curvas de acercamiento tienen como objetivo estimar la capacidad de cada sitio de interacción para adsorber a la molécula de prueba, es decir, si sobre esta trayectoria de acercamiento existe un mínimo de energía o, si por el contrario, la curva tiene un carácter repulsivo. Por último nos permitirá determinar si existen barreras energéticas que dificulten el acceso al sitio por parte de la molécula de prueba. En estas curvas, además, se tratan las dos formas más importantes (para nuestro estudio particular) de interacción del tiofeno con cada sitio propuesto: a través del átomo de azufre (designadas interacciones S) o del anillo (designadas interacciones R).

**Figura 7.4** – Geometrías de clústers monometálicos seleccionados



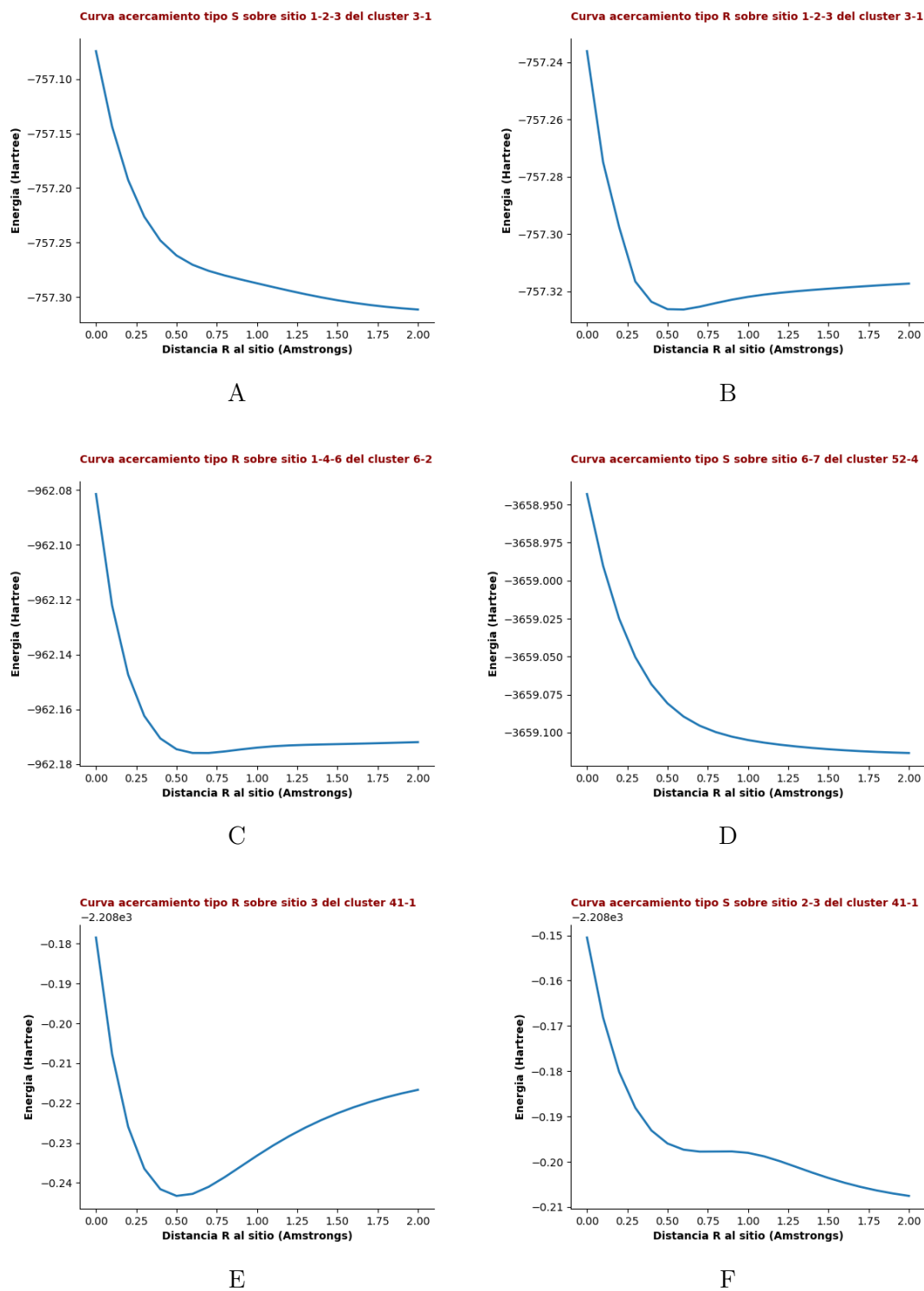
Se proponen aquí tres tipos de sitios de interacción posibles: los átomos individuales, los enlaces y las caras triangulares. Si para un dado clúster existen sitios que son equivalentes entre si por simetría, se estudia uno solo de ellos. Los sitios quedarán designados por los índices de los átomos involucrados en el mismo, es decir

**Figura 7.5** – Geometrías de clústers bimetalícos seleccionados

para referirnos a un sitio tipo átomo basta con designar un solo índice,  $i$ , mientras que los sitios tipo enlace o cara triangular se designan con dos,  $i - j$ , o tres,  $i - j - k$ , índices, respectivamente. La posición geométrica del sitio coincide con la del átomo o el centro del enlace o cara, según corresponda. Para una mejor referencia, repetimos aquí, Figuras 7.4 y 7.5, las geometrías de los clústers seleccionados en la sección anterior con las etiquetas correspondientes a las posiciones atómicas.

Para realizar cada acercamiento se rota y desplaza cada clúster en cuestión hasta que el sitio de interacción coincida con el origen de coordenadas y el centro de masa del clúster se coloca en el hemisferio correspondiente a los valores negativos del eje  $z$ . Además si el sitio de interacción es un enlace, el mismo debe coincidir con el eje  $y$  y cada átomo del enlace debe estar a una misma distancia del origen, y si el sitio es una cara triangular, el plano determinado por los tres átomos debe coincidir con el plano  $xy$  con  $z = 0$  y uno de los átomos de la cara debe estar sobre el eje  $y$ . Estas rotaciones fueron realizadas de manera sistemática con un código de desarrollo propio que se adjunta en el Apéndice C.

**Figura 7.6** – Curvas de acercamiento del tiofeno a los sitios de interacción propuestos. Para la etiquetas de los clústers ver Figuras 5.1, 6.1 y 6.2.



Esto permite que, al colocar a la molécula de tiofeno en el hemisferio  $z > 0$  con el átomo de azufre y el centro geométrico del anillo sobre el eje  $z$  para las interacciones S o con el centro del anillo sobre el eje  $z$  y el átomo de azufre sobre el eje  $y$  para las interacciones tipo R, los acercamientos al sitio de interacción propuesto se reduzcan a desplazar por el eje  $z$  al tiofeno entre un rango de valores. Se toma como limite inferior de este rango una distancia igual al promedio de las distancias de enlace Mo-S y Co-S para los sulfuros en el bulk, aproximadamente 1,98 Å. Como limite superior se toma el limite inferior más 2 Å. El eje de las abscisas comprende la distancia entre el limite inferior, que se toma como origen, y el limite superior.

Estos acercamientos se realizan con las geometrías congeladas tanto para el clúster como para la molécula de prueba para reducir el costo computacional, por lo tanto las mismas tienen un carácter aproximado.

Dado el gran numero de sitios posibles para cada clúster, considerando además los dos tipos de interacción del tiofeno, se presentan aquí solo algunos ejemplos de las curvas obtenidas, para ejemplificar los distintos tipos de comportamientos posibles. La totalidad de las curvas se encuentran detalladas en el Apéndice B y en el DVD que acompaña esta tesis.

Como podemos observar en la Figura 7.6, los casos A y D son claramente repulsivos por lo que estos sitios no son apropiados para llevar a cabo la adsorción del tiofeno. Por otro lado para los casos B, C y E existe un mínimo de energía a una determinada distancia de equilibrio de adsorción. Por último el caso F tiene un comportamiento general repulsivo con una barrera intermedia.

Para todos las curvas que presentan un mínimo de energía, con barreras pequeñas o inexistentes, se utiliza la distancia a la que aparece el mínimo como punto de partida para obtener estructuras relajadas (optimizadas) para todo el sistema clúster-tiofeno.

## 7.5. Estimación de la reactividad

Con las estructuras iniciales obtenidas en la sección anterior, se optimizan los sistemas clúster + tiofeno en las posiciones más favorables para la reacción de HDS. Estimaremos ahora la reactividad efectiva de estas posiciones a través de dos cantidades relacionadas entre si: el cambio en el orden de enlace de Mayer ( $\Delta_{MBO}$ ) [56] y el cambio en las longitudes de enlace C-S ( $\Delta_{Re}$ ).

Como es ampliamente conocido la fortaleza de un enlace es inversamente proporcional a su longitud de enlace, por lo que un aumento de la longitud de enlace

**Cuadro 7.3** – Energía de adsorción y cambios en el orden de enlace de Mayer  $\Delta_{MBO}$ , adimensional, y en la longitud de enlace  $\Delta_{Re}$ , en Å, para los enlaces C-S del tiofeno, para las estructuras optimizadas del sistema clúster Mo puro + tiofeno, en las interacciones tipo S.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta_{MBO}$ (C0-S)	$\Delta_{MBO}$ (C3-S)	$\Delta_{Re}$ (C0-S)	$\Delta_{Re}$ (C3-S)
3-1_1_S	0,553	-0,131	-0,143	0,011	0,013
3-1_2-3_S	0,903	-0,154	-0,143	0,028	0,028
3-1_2_S	1,777	-0,296	-0,261	0,076	0,065
5-1_1_S	0,615	-0,163	-0,151	0,025	0,019
5-1_2_S	2,063	-0,116	-0,108	0,116	0,102
5-1_4_S	0,919	-0,169	-0,158	0,025	0,023
6-2_1_S	0,691	-0,160	-0,158	0,021	0,019
6-2_3_S	0,692	-0,170	-0,160	0,021	0,020
6-2_4_S	0,691	-0,170	-0,164	0,022	0,021
7-3_1_S	0,715	-0,159	-0,157	0,018	0,019
7-3_2_S	1,031	-0,181	-0,158	0,026	0,021
7-3_3_S	0,621	-0,149	-0,146	0,016	0,017
7-3_4_S	0,839	-0,152	-0,163	0,019	0,027
7-3_5_S	1,029	-0,153	-0,161	0,019	0,024
7-3_6_S	0,672	-0,121	-0,130	0,006	0,011
7-3_7_S	1,483	-0,318	-0,295	0,076	0,069

implica un debilitamiento del enlace en cuestión. De forma similar el orden de enlace de Mayer (MBO) es directamente proporcional a la fortaleza del mismo, por lo que una disminución de este orden implica un debilitamiento del enlace. Un mayor debilitamiento de los enlaces C-S vuelve energéticamente más probable la ruptura del enlace para dar lugar a cadenas carbonadas sin contenido de azufre y  $H_2S$ , así como a productos intermedios.

Ambas diferencias,  $\Delta_{MBO}$  y  $\Delta_{Re}$ , se obtienen como diferencia de sus valores para el tiofeno aislado y el sistema clúster + tiofeno optimizado. En los Cuadros 7.3, 7.4, 7.5 y 7.6 se presentan los resultados obtenidos para el conjunto de las posiciones estudiadas divididas por tipo de clúster y por forma de interacción. Notese que los nombres de cada sistema se conforman de acuerdo a la siguiente codificación c1\_c2\_c3, donde c1 es el tipo de clúster involucrado (usando la nomenclatura de los



Capítulos 5 y 6), c2 indica el sitio de interacción nombrado de acuerdo a lo expuesto en la sección anterior, y c3 indica el tipo de interacción de la molécula de tiofeno, S o R.

Un análisis inicial de los Cuadros 7.3, 7.4, 7.5 y 7.6 permite obtener algunas conclusiones generales:

- En términos generales los acercamientos tipo S dan resultados menos favorables que los tipo R, independientemente del tipo de clúster. Evidencia de esto es que tanto las energías de adsorción  $E_{ads}$ , como los  $\Delta_{MBO}$  y  $\Delta_{Re}$  son sistemáticamente mayores en valor absoluto para las interacciones tipo R.
- Se pueden observar bastantes similitudes entre los valores obtenidos para ambos tipo de clúster con un mismo tipo de interacción, S o R.
- Salvo un pequeño grupo de casos, los  $\Delta_{MBO}$  tienen valores entre -0,108 y -0,318 para las interacciones tipo S; y entre -0,208 y -0,494 para las interacciones tipo R. De la misma forma, la mayoría de los  $\Delta_{Re}$  varían entre 0,006 Å y 0,060 Å para las interacciones S; y entre 0,042 Å y 0,130 Å para las interacciones tipo R.
- Los casos 31-2\_1-2\_R, 31-2\_1-4\_R y 5-1\_1-2-5\_R muestran un comportamiento anómalo. Una inspección más cercana de la estructura final optimizada de cada uno de estos casos presenta al enlace C0-S completamente roto con cambios en la distancia de enlace mayores a 1,2 Å.
- En la mayoría de las interacciones tipo R se rompe la planaridad del anillo de tiofeno, por modificación de los ángulos diedros de la molécula, rompiendo parcialmente el carácter aromático. Este es un indicador cualitativo del debilitamiento de los enlaces C-S.

Para aquellos sistemas que presentan al mismo tiempo energías de adsorción altas ( $E_{ads} > 2$  eV) y valores importantes de  $\Delta_{MBO}$  y  $\Delta_{Re}$ , del orden de -0,380 y -0,130 Å, respectivamente, se profundiza el análisis investigando el cambio en las propiedades electrónicas locales, a través del estudio de las Densidades de Estado, tanto parciales como totales, y de Orbitales Moleculares.

**Cuadro 7.4** – Energía de adsorción y cambios en el orden de enlace de Mayer  $\Delta_{MBO}$ , adimensional, y en la longitud de enlace  $\Delta_{Re}$ , en Å, para los enlaces C-S del tiofeno, para las estructuras optimizadas del sistema clúster bimetalico + tiofeno, en las interacciones tipo S.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta_{MBO}$ (C0-S)	$\Delta_{MBO}$ (C3-S)	$\Delta_{Re}$ (C0-S)	$\Delta_{Re}$ (C3-S)
21-1_1-2_S	1,050	-0,176	-0,173	0,030	0,030
21-1_1-3_S	1,053	-0,179	-0,178	0,031	0,031
21-1_1_S	1,053	-0,185	-0,174	0,031	0,031
21-1_2_S	1,196	-0,263	-0,212	0,082	0,060
21-1_3_S	0,661	-0,203	-0,195	0,049	0,049
31-2_1-2-3_S	1,136	-0,163	-0,164	0,032	0,033
31-2_1-2-4_S	0,807	-0,160	-0,180	0,046	0,049
31-2_1-2_S	1,184	-0,223	-0,207	0,054	0,049
31-2_1-4_S	1,314	-0,417	-0,172	0,108	0,042
31-2_1_S	1,134	-0,171	-0,168	0,035	0,035
31-2_2-4_S	0,801	-0,185	-0,151	0,048	0,046
31-2_2_S	0,728	-0,179	-0,178	0,045	0,047
31-2_4_S	0,715	-0,142	-0,149	0,026	0,031
41-1_1_S	0,545	-0,170	-0,161	0,038	0,039
41-1_2_S	0,873	-0,176	-0,179	0,039	0,038
41-1_3_S	0,648	-0,152	-0,151	0,034	0,035
52-4_1_S	0,623	-0,177	-0,169	0,022	0,022
52-4_4_S	0,704	-0,195	-0,190	0,043	0,045
52-4_5_S	0,517	-0,168	-0,177	0,035	0,041
52-4_6_S	0,557	-0,195	-0,163	0,046	0,036

**Cuadro 7.5** – Energía de adsorción y cambios en el orden de enlace de Mayer  $\Delta_{MBO}$ , adimensional, y en la longitud de enlace  $\Delta_{Re}$ , en Å, para los enlaces C-S del tiofeno, en las estructuras optimizadas del sistema clúster Mo puro + tiofeno, para las interacciones tipo R.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta_{MBO}$ (C0-S)	$\Delta_{MBO}$ (C3-S)	$\Delta_{Re}$ (C0-S)	$\Delta_{Re}$ (C3-S)
3-1_1-2-3_R	1,934	-0,208	-0,242	0,068	0,092
3-1_1_R	1,721	-0,305	-0,269	0,078	0,068
3-1_2_R	1,777	-0,293	-0,264	0,076	0,066
5-1_1-2-5_R	3,029	*	-0,113	1,960	0,044
5-1_1-2_R	2,049	-0,440	-0,393	0,117	0,123
5-1_1-5_R	1,659	-0,282	-0,379	0,057	0,111
5-1_1_R	1,303	-0,245	-0,262	0,047	0,069
5-1_2_R	1,524	-0,233	-0,229	0,045	0,040
5-1_4-5_R	1,687	-0,481	-0,271	0,149	0,059
5-1_4_R	1,800	-0,304	-0,283	0,065	0,062
6-2_1-3_R	1,538	-0,382	-0,264	0,107	0,050
6-2_1-4-6_R	2,061	-0,410	-0,375	0,107	0,115
6-2_1-4_R	1,445	-0,285	-0,391	0,052	0,118
6-2_1_R	1,249	-0,267	-0,247	0,057	0,053
6-2_3-4_R	1,538	-0,382	-0,264	0,107	0,050
6-2_3_R	1,423	-0,270	-0,341	0,060	0,079
6-2_4-5_R	1,968	-0,467	-0,467	0,180	0,187
6-2_4_R	1,423	-0,268	-0,345	0,060	0,081
7-3_1-2-4_R	1,821	-0,406	-0,353	0,159	0,088
7-3_1-2-7_R	2,762	-0,320	-0,420	0,103	0,128
7-3_1-4-5_R	2,762	-0,317	-0,421	0,101	0,131
7-3_1-4_R	1,817	-0,425	-0,314	0,125	0,060
7-3_1_R	1,573	-0,270	-0,270	0,053	0,056
7-3_2-3_R	1,729	-0,368	-0,266	0,093	0,054
7-3_2-7_R	2,067	-0,285	-0,419	0,054	0,107
7-3_2_R	1,837	-0,310	-0,306	0,070	0,070
7-3_3-2-4_R	2,407	-0,273	-0,398	0,090	0,114
7-3_3-4_R	1,881	-0,409	-0,287	0,111	0,051
7-3_3_R	1,574	-0,271	-0,269	0,052	0,056
7-3_4-5_R	2,087	-0,428	-0,281	0,111	0,055
7-3_4_R	1,809	-0,366	-0,386	0,101	0,116
7-3_5-6-7_R	2,314	-0,494	-0,437	0,170	0,150
7-3_5-6_R	1,729	-0,367	-0,265	0,091	0,054
7-3_5_R	1,914	-0,316	-0,327	0,071	0,070
7-3_6-7_R	1,881	-0,411	-0,287	0,112	0,051
7-3_6_R	1,950	-0,376	-0,317	0,114	0,120
7-3_7_R	1,388	-0,244	-0,222	0,042	0,049

(\*) La ruptura del enlace imposibilita el cálculo del orden de enlace de Mayer.

**Cuadro 7.6** – Energía de adsorción y cambios en el orden de enlace de Mayer  $\Delta_{MBO}$ , adimensional, y en la longitud de enlace  $\Delta_{Re}$ , en Å, para los enlaces C-S del tiofeno, para las estructuras optimizadas del sistema clúster bimetalico + tiofeno, en las interacciones tipo R.

Sistema	$E_{ads}$ (eV)	$\Delta_{MBO}$ (C0-S)	$\Delta_{MBO}$ (C3-S)	$\Delta_{Re}$ (C0-S)	$\Delta_{Re}$ (C3-S)
21-1_1-2-3_R	1,762	-0,375	-0,368	0,129	0,130
21-1_1-2_R	1,503	-0,426	-0,213	0,126	0,057
21-1_1-3_R	1,504	-0,423	-0,213	0,125	0,057
21-1_1_R	2,051	-0,228	-0,224	0,067	0,067
21-1_2_R	1,195	-0,262	-0,212	0,082	0,059
21-1_3_R	1,248	-0,197	-0,237	0,057	0,084
31-2_1-2-3_R	1,719	-0,363	-0,350	0,119	0,148
31-2_1-2-4_R	2,658	-0,383	-0,352	0,135	0,123
31-2_1-2_R	2,768	*	-0,158	1,197	0,113
31-2_1-4_R	2,769	*	-0,163	1,206	0,110
31-2_1_R	2,359	-0,250	-0,242	0,074	0,074
31-2_2-3_R	1,820	-0,434	-0,394	0,141	0,133
31-2_2-4_R	1,409	-0,229	-0,385	0,064	0,159
31-2_2_R	1,739	-0,297	-0,318	0,086	0,094
31-2_4_R	2,096	-0,348	-0,299	0,100	0,083
41-1_1_R	0,658	-0,199	-0,159	0,057	0,037
41-1_2-3_R	1,423	-0,451	-0,220	0,145	0,070
41-1_2_R	1,607	-0,221	-0,216	0,067	0,069
41-1_3_R	1,190	-0,229	-0,215	0,056	0,050
52-4_1-3-4_R	2,237	-0,349	-0,455	0,108	0,155
52-4_1-3_R	1,150	-0,349	-0,409	0,111	0,136
52-4_1-4-7_R	2,030	-0,461	-0,246	0,140	0,098
52-4_1-4_R	1,704	-0,453	-0,185	0,130	0,059
52-4_1_R	1,104	-0,245	-0,247	0,066	0,064
52-4_4-6-7_R	1,805	-0,406	-0,432	0,150	0,164
52-4_4-6_R	1,679	-0,414	-0,290	0,116	0,075
52-4_4_R	1,634	-0,242	-0,248	0,055	0,060
52-4_5_R	0,923	-0,261	-0,262	0,061	0,067
52-4_6_R	1,183	-0,221	-0,227	0,053	0,056

(\*) La ruptura del enlace imposibilita el calculo del orden de enlace de Mayer.

## 7.6. Análisis de estructura electrónica

Tomaremos para este estudio los casos de clústers puros de Mo y los clústers bimetalicos que mejor cumplen el criterio de reactividad mencionado arriba, a saber, los casos 7-3\_5-6-7\_R y 31-2\_1-2-4\_R. Además estudiaremos los casos anómalos encontrados en la sección anterior, 5-1\_1-2-5\_R y 31-2\_1-4\_R, para tratar de dilucidar las razones detrás de ese comportamiento. Ya que todos los casos tratados son el resultado de interacciones producidas en la orientación R, por claridad, se omite en los nombres de aquí en adelante.

Para determinar cual es el rango de energía donde la interacción entre clúster y tiofeno es mayor, se grafican las densidades de estado totales y las parciales correspondientes al clúster y al tiofeno, respectivamente. Cuando las contribuciones a la DOS total de cada una de las DOS parciales son similares, estudiamos los orbitales moleculares (OM) correspondientes. Sobre estos analizamos su composición a través de poblaciones de Mulliken que tienen como base los fragmentos de la molécula correspondientes al tiofeno y al clúster, respectivamente, determinando cuales OM de los fragmentos contribuyen a cada OM de la molécula. Este tipo de descomposición es análoga a la del método CDA, o Charge Decomposition Analysis [77].

Es necesario aclarar que este tipo de análisis sera válido solo en el rango de energías que esta por debajo del nivel de Fermi, puesto que para estados desocupados, es decir por encima de este nivel, los resultados del análisis poblacional ya no son confiables[78].

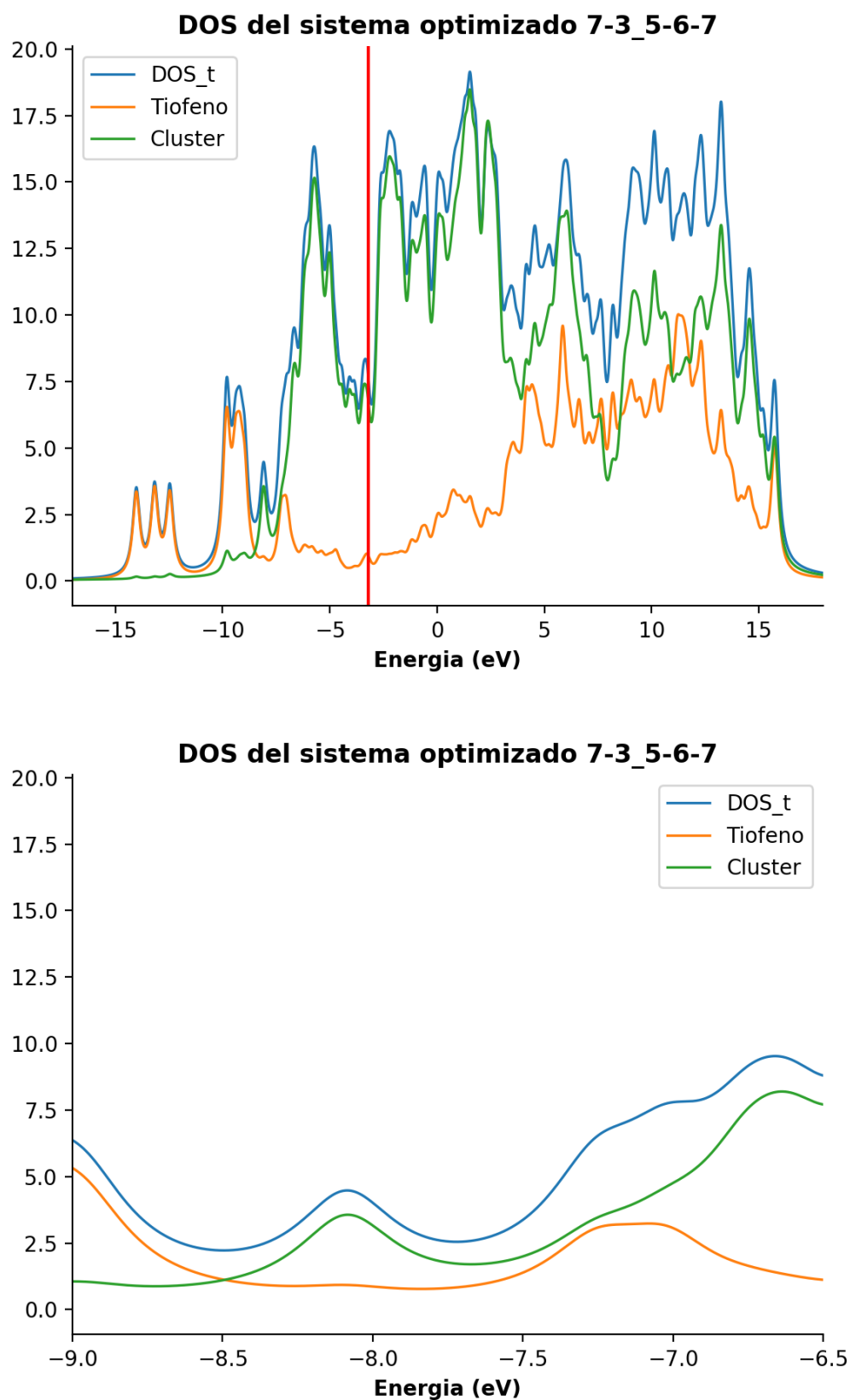
Para todo orbital molecular mostrado esta sección se adjunta el correspondiente archivo .CUBE en el DVD que acompaña este trabajo, para permitir su visualización y manipulación.

### 7.6.1. Caso 7-3\_5-6-7

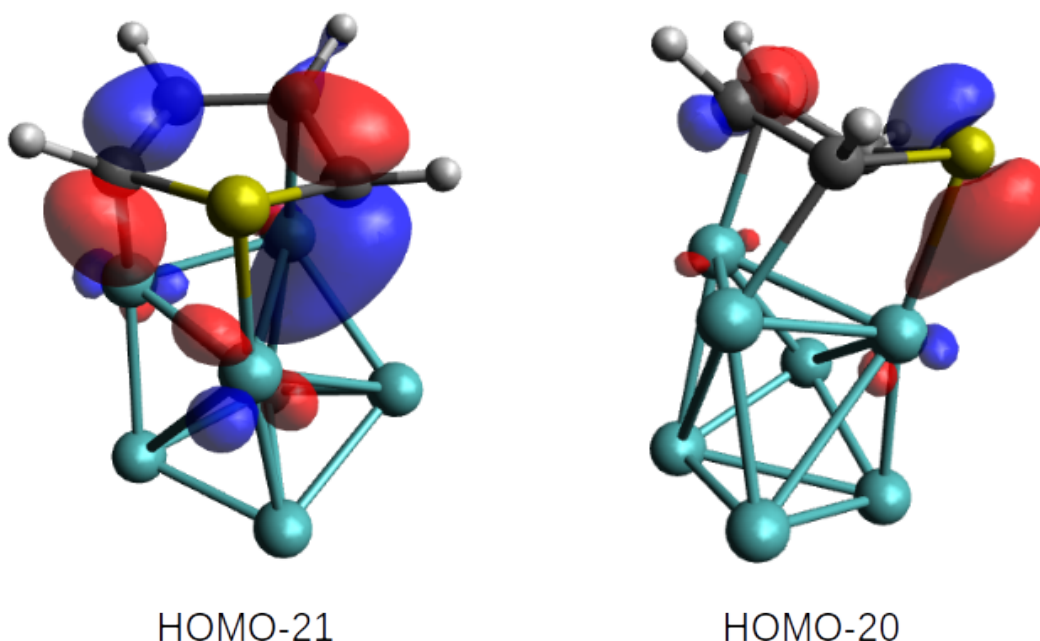
Como se puede ver en la Figura 7.7, la zona del nivel de Fermi tiene una composición casi exclusiva en estados del clúster, mientras que la zona de mayor interacción, se encuentra aproximadamente entre los -6,50 y los -8,50 eV. Los picos que corresponden a la mayor interacción entre estados del clúster y del tiofeno, son los que están alrededor de -7,25 y -7,02 eV. Estos picos se deben a los orbitales HOMO-21 (-7,26 eV) y HOMO-20 (-7,02 eV) del sistema clúster + tiofeno.

Según nuestro análisis de Mulliken con descomposición por fragmentos, el orbital HOMO-21 tiene una contribución mayoritaria (51 %) del  $\text{HOMO}_{\text{tiofeno}}$  (-5,56 eV) y

**Figura 7.7** – Gráficas de Densidades de Estados(DOS) para el sistema 7-3\_5-6-7 en todo el rango de energía y en la zona de mayor interacción, respectivamente. El nivel de Fermi se representa como una línea vertical en rojo.



**Figura 7.8** – Orbitales moleculares de mayor interacción para el sistema 7-3\_5-6-7.



contribuciones menores de varios orbitales del clúster, siendo la mayor de ellas (9 %) la del HOMO-16<sub>clúster</sub> (-6,37 eV). Para el caso del orbital HOMO-20 de la molécula, la contribución mayoritaria (56 %) es la correspondiente al HOMO-1<sub>tiofeno</sub> (-5,96 eV), mientras que la mayor de las contribuciones (8 %) del clúster corresponde al HOMO-14<sub>clúster</sub> (-6,19 eV). Como se puede ver, en ambos casos la composición de los OM corresponde mayoritariamente a contribuciones de los orbitales de frontera del tiofeno con aportes de una variedad de orbitales ocupados del clúster, relativamente bajos en energía.

En la Figura 7.8 se pueden observar los OM HOMO-21 y HOMO-20 para el caso 7-3\_5-6-7. En ambos se evidencia una interacción de tipo  $\pi$  entre orbitales d del clúster con el sistema  $\pi$  del tiofeno, en el caso del OM HOMO-21, y directamente con los orbitales p del S, en el caso del OM HOMO-20. Los tres átomos de Mo de la cara expuesta del clúster forman parte del proceso de interacción.

### 7.6.2. Caso 31-2\_1-2-4

De forma análoga al caso anterior la Figura 7.9, la zona del nivel de Fermi esta caracterizada casi exclusivamente por estados del clúster, mientras que la zona de

**Figura 7.9** – Gráficas de Densidades de Estados(DOS) para el sistema 31-2\_1-2-4 en todo el rango de energía y en la zona de mayor interacción, respectivamente. El nivel de Fermi se representa como una línea vertical en rojo.

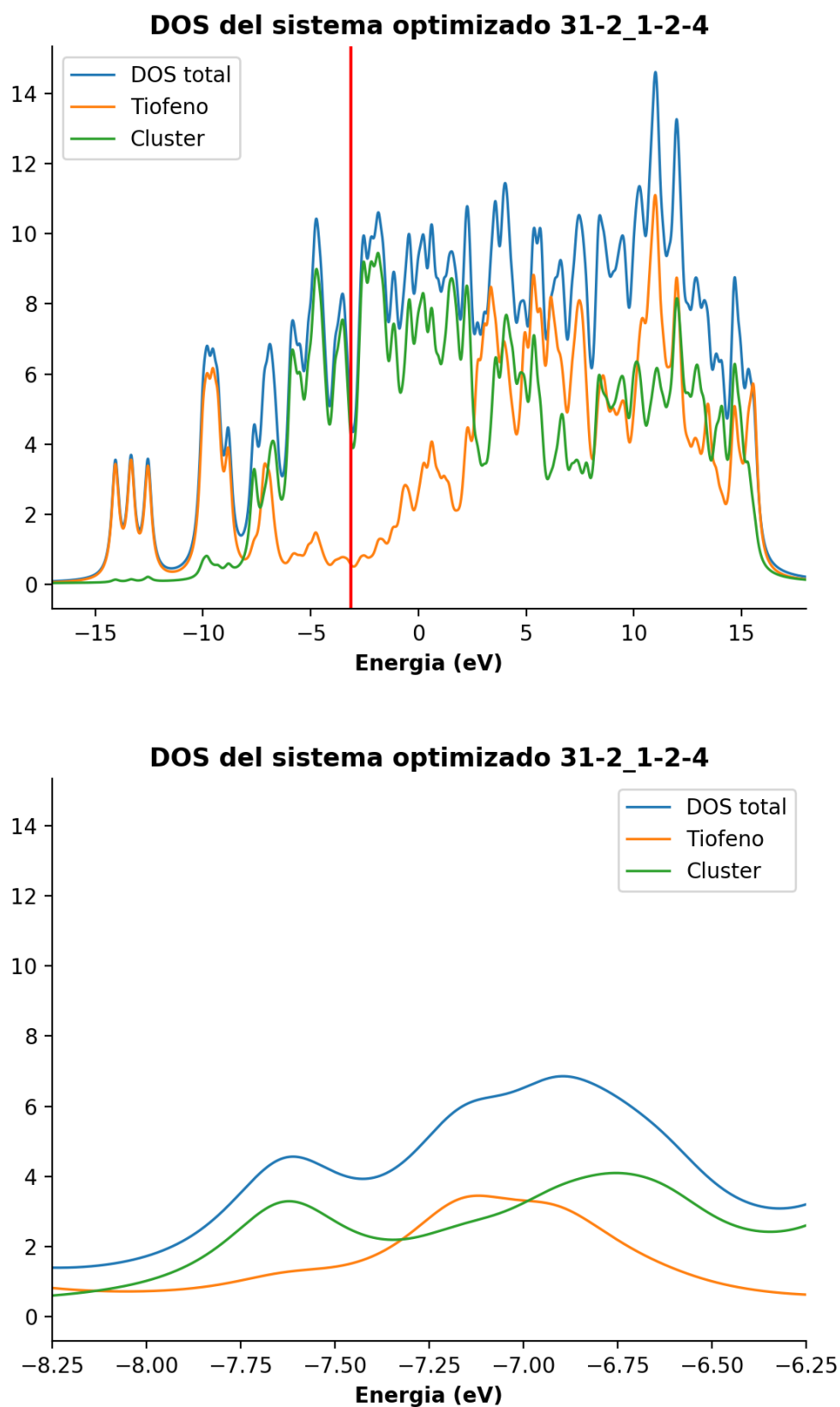
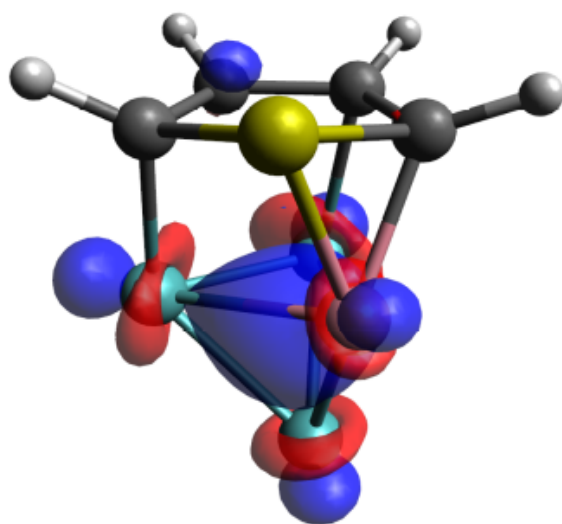
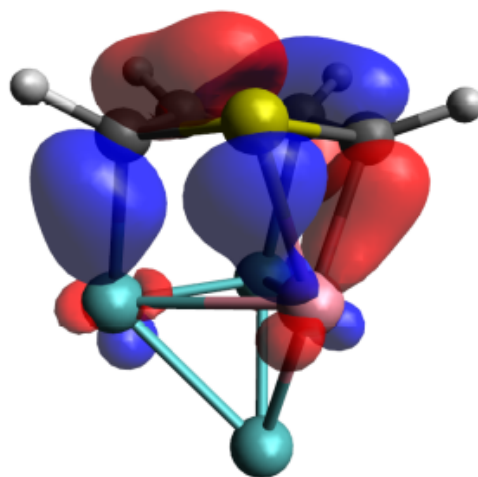




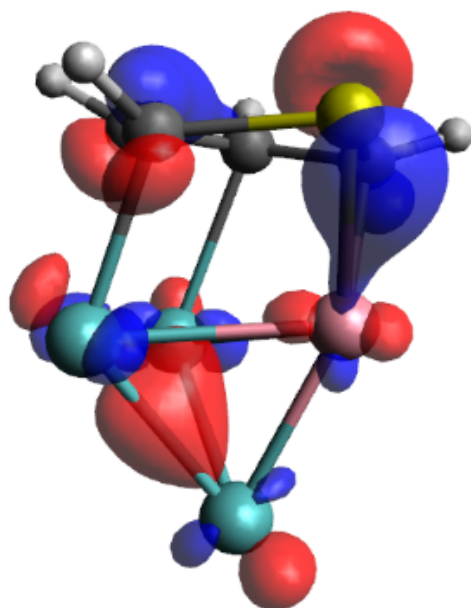
Figura 7.10 – Orbitales moleculares de mayor interacción para el sistema 31-2\_1-2-4.



HOMO-15



HOMO-14



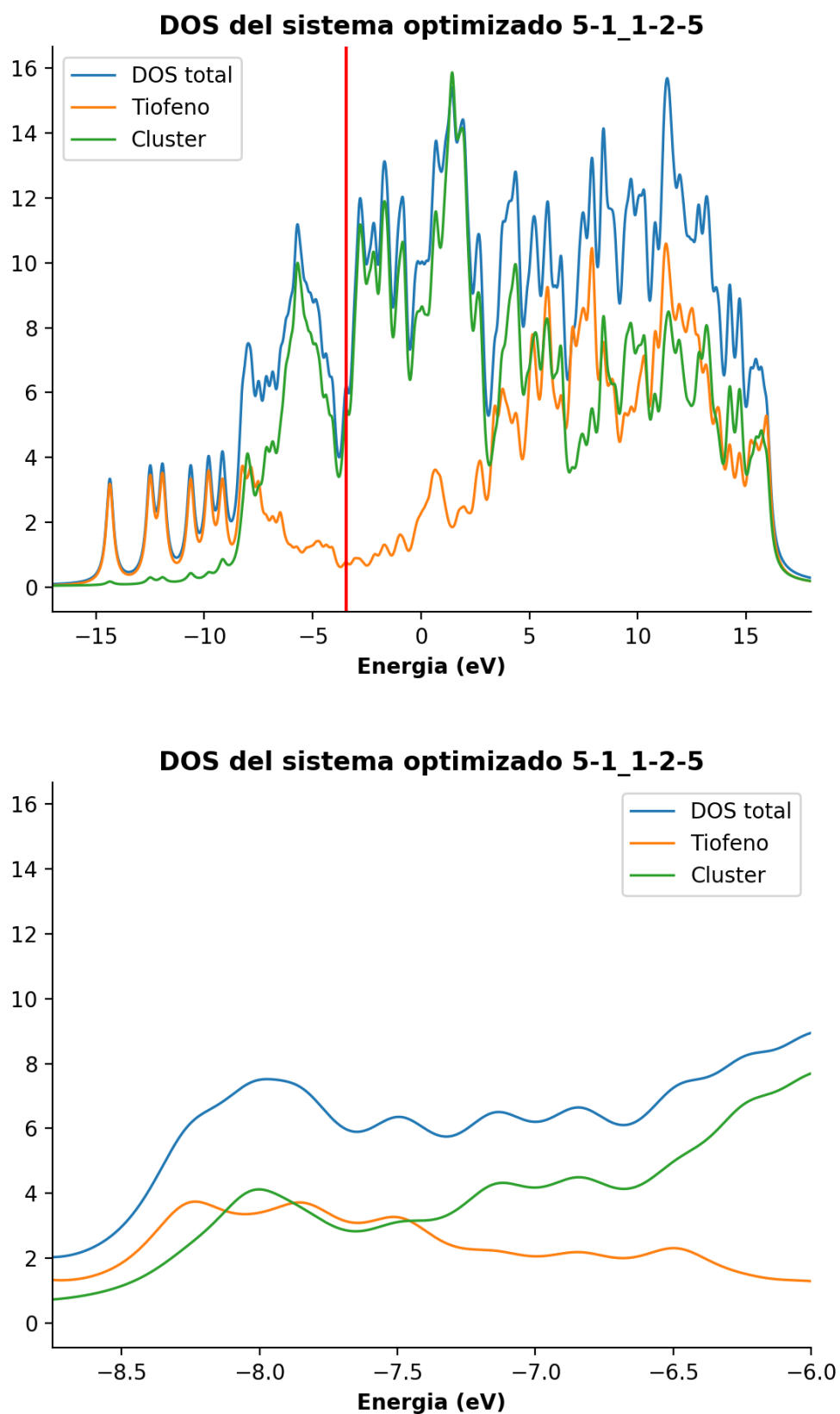
HOMO-13

mayor interacción, se encuentra aproximadamente entre los -6,25 y los -8,25 eV. Los picos que corresponden a la mayor interacción entre estados del clúster y del tiofeno, son los que están alrededor de -7,60, -7,15 y -6,90 eV. Estos picos se deben a los orbitales HOMO-15 (-7,66 eV), HOMO-14 (-7,18 eV) y HOMO-13 (-6,93 eV) del sistema clúster + tiofeno.

Prosiguiendo con el análisis de poblaciones por fragmentos el HOMO-15 tiene una contribución casi exclusiva (82 %) del HOMO-13<sub>clúster</sub> (-7,72 eV) y contribuciones menores del tiofeno, siendo la mayor de ellas (9 %) la del HOMO-1<sub>tiofeno</sub> (-6,13 eV). En el HOMO-14, las mayores contribuciones corresponden al tiofeno con el 42 % debido al HOMO<sub>tiofeno</sub> (-5,70 eV) y el 25 % debido al HOMO-1<sub>tiofeno</sub>, mientras que las contribuciones del clúster son menores al 4 % cada una, siendo las mayores la del HOMO-11<sub>clúster</sub> (3,8 % en -6,28 eV) y la del HOMO-4<sub>clúster</sub> (4 % en -4,82 eV). Por último, para el HOMO-13 tenemos contribuciones del tiofeno del HOMO-1<sub>tiofeno</sub> de 33 % y del HOMO<sub>tiofeno</sub> de 17 %, con contribuciones de clúster más significativas que en el caso anterior, donde el HOMO-13<sub>clúster</sub> contribuye un 12 % y el HOMO-12<sub>clúster</sub> (-6,83 eV) otro 15 %. Si bien las combinaciones de orbitales de los fragmentos son más complejas que las que vimos en la subsección anterior, el comportamiento del tiofeno es similar, interactuando con sus orbitales HOMO y HOMO-1 con aquellos energéticamente disponibles del clúster. La interacción se vuelve más evidente en para HOMO-14 y HOMO-13 que en el caso del HOMO-15, esto se verá reflejado también en las gráficas de los OM.

En la Figura 7.10 se pueden observar los OM HOMO-15, HOMO-14 y HOMO-13 para el caso 31-2\_1-2-4. En consonancia con lo expresado en el párrafo anterior, podemos ver como el HOMO-15 puede describirse como una interacción entre los distintos orbitales d del clúster, tanto de Co como de Mo, prácticamente sin contribuciones del tiofeno. En el HOMO-14, por otro lado, puede observarse una interacción entre orbitales d de los átomos de Mo y Co de la cara expuesta, y el sistema  $\pi$  del tiofeno. Los orbitales del Co juegan aquí un papel directo interactuando fuertemente con los átomos de S y C cercanos. Por último el HOMO-13 está formado por 2 regiones separadas, una donde interactúan entre si los átomos de Mo de una de las caras laterales y la segunda, donde interactúan el átomo de Co directamente con el S y el sistema  $\pi$  del tiofeno.

**Figura 7.11** – Gráficas de Densidades de Estados(DOS) para el sistema 5-1\_1-2-5 en todo el rango de energía y en la zona de mayor interacción, respectivamente. El nivel de Fermi se representa como una línea vertical en rojo.



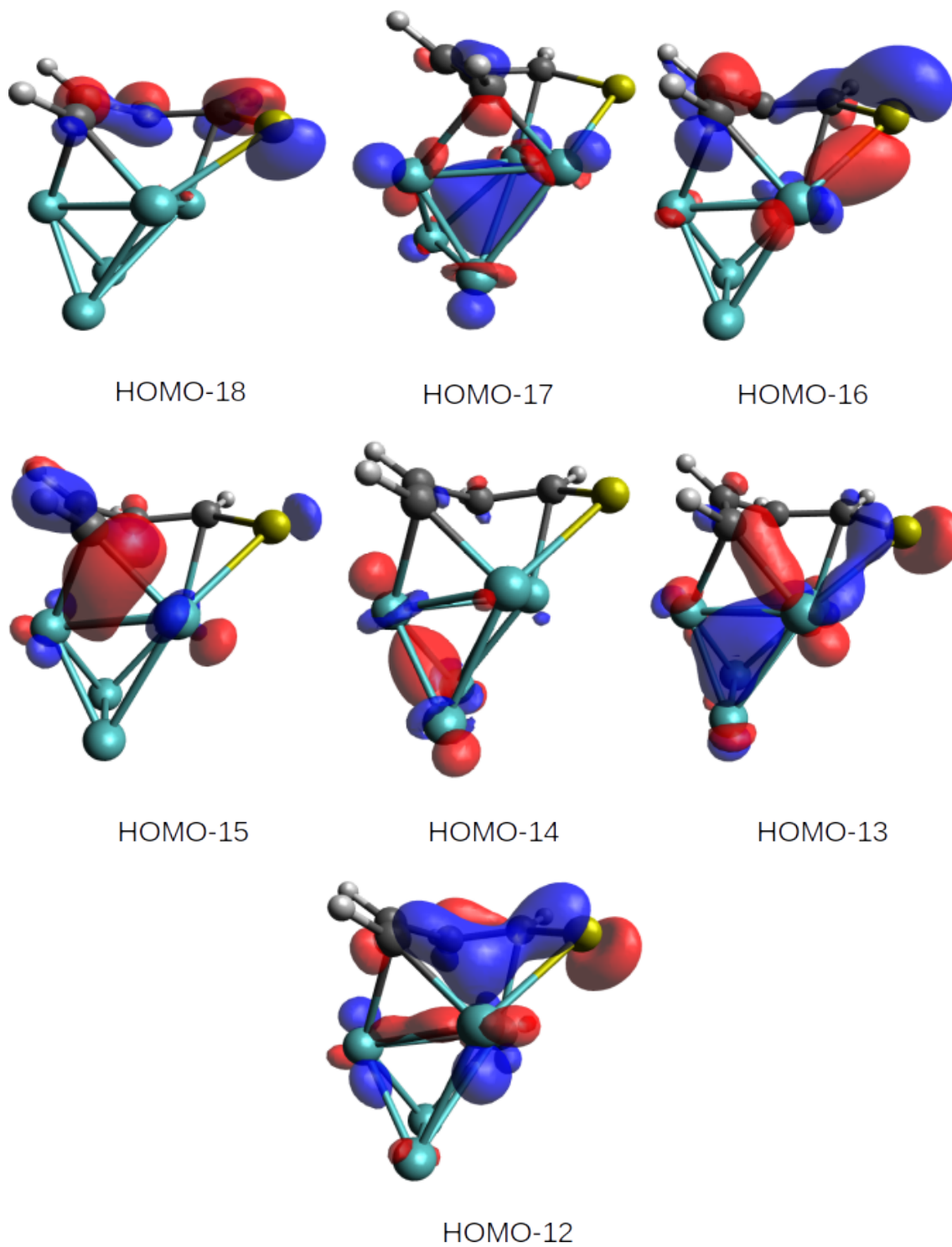
### 7.6.3. Caso 5-1\_1-2-5

Como vemos en la Figura 7.11, y al igual que en los casos anteriores, la zona de frontera esta formada casi exclusivamente por estados del clúster, por otro lado la zona de mayor interacción, se encuentra aproximadamente entre los -6,00 y los -8,75 eV. Los máximos de la DOS total que corresponden a la mayor interacción entre estados del clúster y del tiofeno, son los que están alrededor de -8,20, -8,00, -7,80, -7,50, -7,10, -6,80 y -6,50 eV. Estos picos se deben a los orbitales HOMO-18 (-8,26 eV), HOMO-17 (-8,03 eV), HOMO-16 (-7,84 eV), HOMO-15 (-7,49 eV), HOMO-14 (-7,15 eV), HOMO-13 (-6,84 eV) y HOMO-12 (-6,49 eV) de la sistema clúster + tiofeno.

A partir del análisis de poblaciones por fragmentos, las componentes mayoritarias de los orbitales moleculares mencionados en el párrafo anterior son: para el HOMO-18 el 62 % corresponde al HOMO-3<sub>tiofeno</sub> (-8,05 eV), el 17 % al HOMO-4<sub>tiofeno</sub> (-8,99 eV) y el 8 % al HOMO-14<sub>clúster</sub> (-7,84 eV); para el HOMO-17 el 73 % corresponde al HOMO-14<sub>clúster</sub> y el 5 % al HOMO-1<sub>tiofeno</sub> (-6,44 eV); para el HOMO-16 el 52 % corresponde al HOMO-2<sub>tiofeno</sub> (-6,93 eV) y el 9 % al HOMO-12<sub>clúster</sub> (-6,15 eV); para el HOMO-15 el 33 % corresponde al HOMO-1<sub>tiofeno</sub>, el 14 % al HOMO<sub>tiofeno</sub> (-5,22 eV), el 7 % al HOMO-14<sub>clúster</sub> y el 7 % al HOMO-4<sub>clúster</sub> (-4,85 eV); para el HOMO-14 el 50 % corresponde al HOMO-13<sub>clúster</sub> (-6,86 eV) y el 16 % al LUMO<sub>tiofeno</sub> (-5,25 eV); para el HOMO-13 el 27 % corresponde al HOMO-13<sub>clúster</sub>, el 17 % al LUMO<sub>tiofeno</sub> y el 15 % al HOMO-12<sub>clúster</sub>; por último, para el HOMO-12 el 23 % corresponde al HOMO<sub>tiofeno</sub>, el 18 % al HOMO-1<sub>tiofeno</sub> y el 12 % al HOMO-9<sub>clúster</sub> (-5,69 eV). La tendencia vista en los casos anteriores, esto es que el tiofeno interactúa con sus orbitales de frontera, se mantiene aunque aparecen algunos orbitales desocupados del tiofeno junto a orbitales ocupados de menor energía, HOMO-3<sub>tiofeno</sub> y HOMO-4<sub>tiofeno</sub>.

La Figura 7.12 muestra los OM para el caso 5-1\_1-2-5. Los OM HOMO-18, HOMO-17 y HOMO-14 muestran poca o ninguna interacción entre el clúster y el tiofeno, con la mayor parte del orbital localizado en el tiofeno, para el HOMO-18, o el clúster, para el HOMO-17 y el HOMO-14. En el resto de los OM detallados se observan zonas con contribuciones de ambos fragmentos. En el HOMO-17 se observa una fuerte interacción entre los orbitales d de los 5 átomos de Mo, con muy pequeñas contribuciones del sistema  $\pi$ . El HOMO-16 esta localizado sobre el enlace Mo-S y sobre el sistema  $\pi$  del tiofeno. En el HOMO-15 la mayor interacción se da entre dos átomos de Mo adyacentes y el C terminal. En el HOMO-13 y el HOMO-12 la interacción con el tiofeno se da fundamentalmente a través del átomo de Mo que esta enlazado tanto al S terminal como al C terminal, con contribuciones de de los Mo de

Figura 7.12 – Orbitales moleculares de mayor interacción para el sistema 5-1\_1-2-5.



la cara lateral en un caso y de la cara donde entran en contacto con el tiofeno.

#### 7.6.4. Caso 31-2\_1-4

La Figura 7.13 muestra las DOS para el caso 31-2\_1-4. Al igual que en las subsecciones anteriores, podemos ver como la zona de frontera esta formada casi exclusivamente por estados del clúster, mientras que la zona de mayor interacción, se encuentra aproximadamente entre los -6,75 y los -8,50 eV. Los picos de la DOS total se encuentran alrededor de -8,20, -7,90, -7,40 y -7,00 eV. Los mismos se deben a los orbitales HOMO-16 (-8,23 eV), HOMO-15 (-7,90 eV), HOMO-14 (-7,43 eV) y HOMO-13 (-7,01 eV) del sistema clúster + tiofeno.

Con la misma metodología que en los casos anteriores determinamos la composición de los OM de importancia para el caso 31-2\_1-4. El HOMO-16 esta compuesto mayoritariamente, 70 %, por el HOMO-13<sub>clúster</sub> (-7,72 eV), con contribuciones, 16 %, del HOMO-2<sub>tiofeno</sub> (-7,11 eV). Para el HOMO-15 la composición es 22 % HOMO<sub>tiofeno</sub> (-5,33 eV), 19 % HOMO-1<sub>tiofeno</sub> (-6,12 eV) y 12 % HOMO-5<sub>clúster</sub> (-5,13 eV). En el caso del HOMO-14 el 45 % corresponde al HOMO-12<sub>clúster</sub> (-6,99 eV), el 29 % al HOMO-2<sub>tiofeno</sub> y 10 % al HOMO-13<sub>clúster</sub>. Por último para el HOMO-13 el 35 % proviene del HOMO-12<sub>clúster</sub> y el 17 % del HOMO-2<sub>tiofeno</sub>.

En la Figura 7.14 se muestran los OM para el caso 31-2\_1-4. En el HOMO-16 se puede observar una fuerte interacción entre los orbitales d de cada uno de los metales, incluyendo el Co, y contribuciones insignificantes de los orbitales del tiofeno. En el HOMO-15 se puede observar un solapamiento entre los orbitales d del Co y el átomo adyacente de Mo con el C terminal, más contribuciones del sistema  $\pi$  del tiofeno. En el HOMO-14 los orbitales del Co se encuentran interactuando tanto con el C terminal como con el S terminal, mientras que los orbitales de los tres Mo interactúan entre si sobre una de las caras laterales. Además, en este último OM, uno de los Mo de la cara de contacto también interactúa con el C terminal. Finalmente podemos ver para el HOMO-13 como los orbitales del Co se encuentran solapados con los el C terminal, mientras que los tres átomos de Mo solo interactúan entre si en una de las caras laterales.

**Figura 7.13** – Gráficas de Densidades de Estados(DOS) para el sistema 31-2\_1-4 en todo el rango de energía y en la zona de mayor interacción, respectivamente. El nivel de Fermi se representa como una línea vertical en rojo.

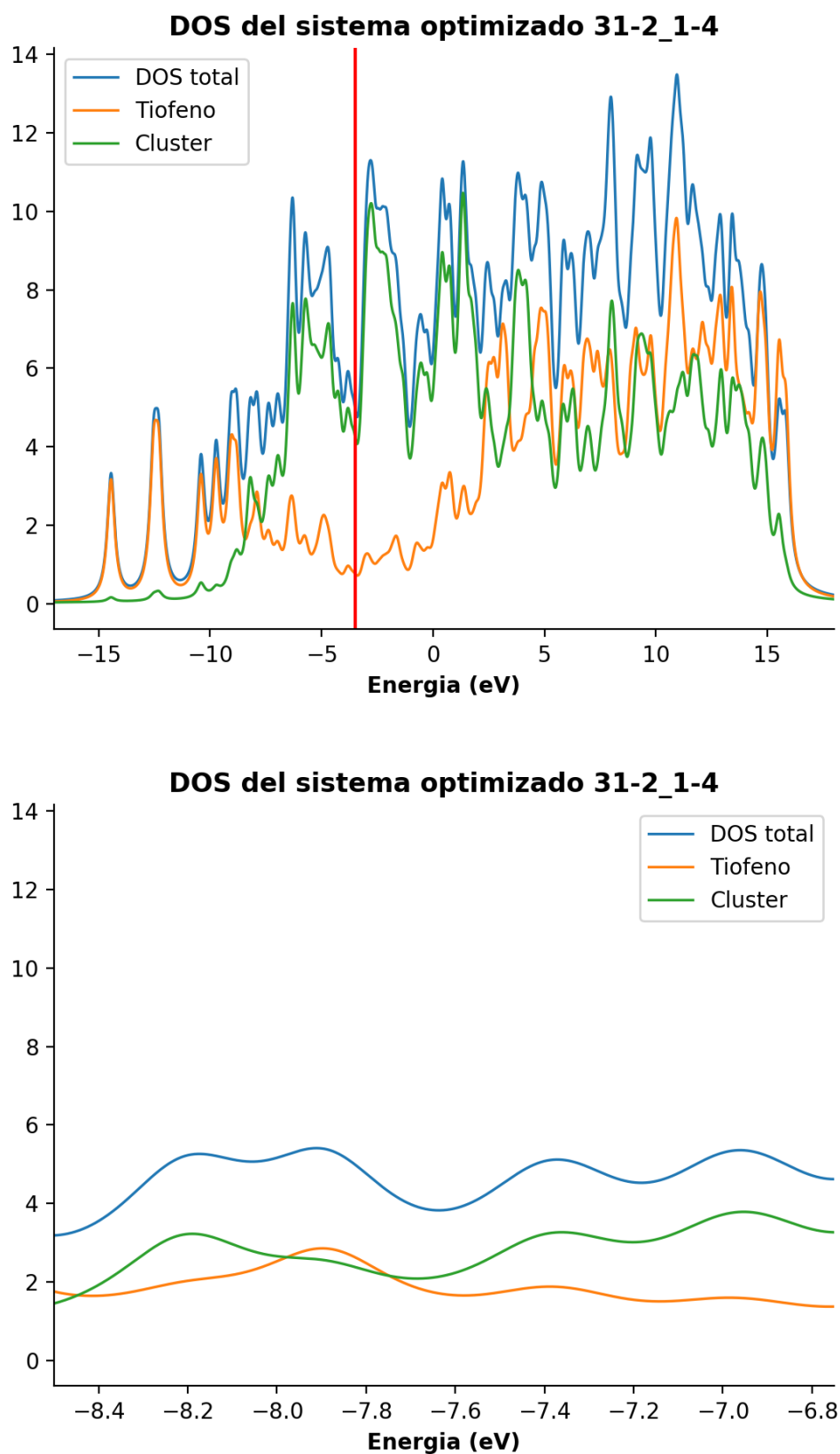
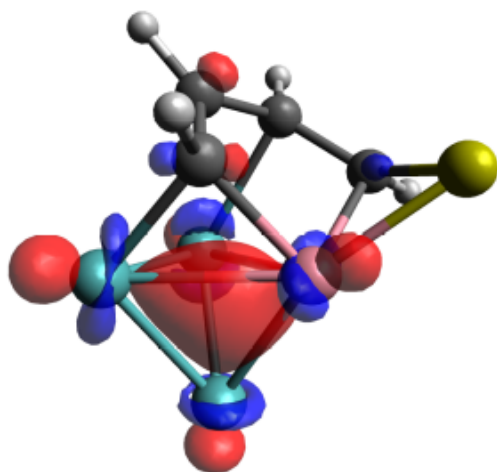
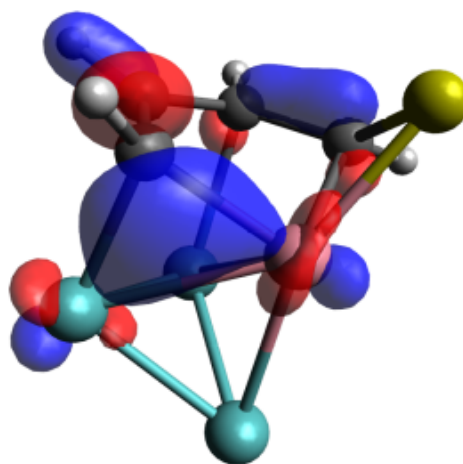


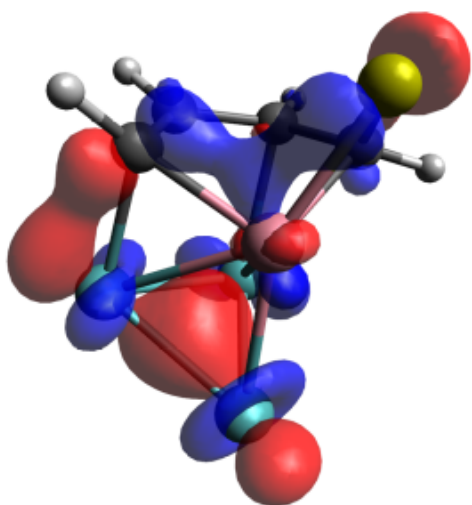
Figura 7.14 – Orbitales moleculares de mayor interacción para el sistema 31-2\_1-4.



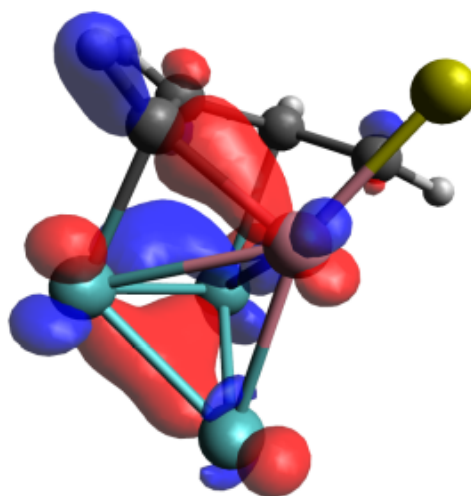
HOMO-16



HOMO-15



HOMO-14



HOMO-13



**Cuadro 7.7** – Algunas propiedades electrónicas de interés para los sistemas clúster+tiofeno estudiados:  $\text{Fermi}_{\text{clúster}}$  corresponde al nivel de Fermi del clúster aislado, mientras que  $\text{Fermi}_{\text{sistema}}$  hace referencia al nivel de Fermi del sistema total y  $\text{Fermi}_{\text{tiofeno}}^*$  al nivel de Fermi al tiofeno aislado pero con la estructura distorsionada del sistema total. Estos niveles fueron obtenidos como promedio de los HOMO y LUMO correspondientes. Además se agrega la energía del LUMO del tiofeno como fragmento del sistema total,  $\text{LUMO}_{\text{tiofeno}}^*$ , y la carga total sobre el tiofeno,  $Q_{\text{tiofeno}}$ . Todos los valores de energía tienen unidades de eV.

	$\text{Fermi}_{\text{clúster}}$	$\text{Fermi}_{\text{sistema}}$	$\text{Fermi}_{\text{tiofeno}}^*$	$\text{LUMO}_{\text{tiofeno}}^*$	$Q_{\text{tiofeno}}( e )$
7-3_5-6-7	-3,02	-2,99	-4,36	-3,08	-0,31
31-2_1-2-4	-2,96	-2,97	-4,16	-2,62	-0,25
5-1_1-2-5	-2,98	-3,28	-5,23	-5,25	-0,53
31-2_1-4	-2,96	-3,33	-4,91	-4,49	-0,31

## 7.7. Algunos análisis y conjeturas

Si analizamos algunas variables globales, como los niveles de Fermi o la posición de los orbitales de frontera, de los sistemas estudiados en la sección anterior y el fragmento tiofeno correspondiente a cada uno, podemos ver algunos patrones. Estas variables se consignan en el Cuadro 7.7. Primero, los niveles de Fermi del sistema total son idénticos a los de los clústers aislados correspondientes, para los sistemas donde el tiofeno no se rompe, y menores en los casos donde si se rompe. Segundo, considerando que el nivel de Fermi del tiofeno aislado es -3,58 eV y la energía de su LUMO es -1,33 eV, al producirse la adsorción y distorsionarse el tiofeno esos valores bajan de forma simultanea, siendo el descenso más significativo en los casos donde se rompe el enlace C-S. En estos últimos casos, el  $\text{LUMO}_{\text{tiofeno}}^*$  desciende a valores inferiores al nivel de Fermi, por lo que podemos esperar que se encuentre ocupado, lo que es consistente con los análisis de OM de la sección anterior que muestra al  $\text{LUMO}_{\text{tiofeno}}^*$  como un componente importante de algunos OM a los que les asignamos la interacción clúster+tiofeno. El descenso diferenciado en estos casos coincide con una mayor energía de adsorción. Tercero, la carga final sobre el tiofeno  $Q_{\text{tiofeno}}$  muestra que hay una clara transferencia de carga desde el clúster hacia el tiofeno para los cuatro sistemas. Si bien no puede encontrarse un patrón entre la

magnitud de la transferencia de carga para el conjunto de los casos, si es claro que para un mismo clúster, el 31-2 por ejemplo, la transferencia es mayor cuando se rompe el enlace.

La sección anterior mostró que la interacción fundamental entre el clúster y tiofeno se produce entre niveles ocupados tanto del clúster como del tiofeno, lo que debería llevar a un comportamiento global repulsivo, tipo repulsión de Pauli, esto imposibilitaría la adsorción. Sin embargo la adsorción se produce, por lo que debe existir otro mecanismo que establezca el sistema total. Analizando el problema desde un enfoque químico tradicional de formación de orbitales moleculares por combinación de orbitales atómicos o, en este caso, de fragmentos, podemos suponer que la interacción de los orbitales ocupados del clúster con los del tiofeno genera orbitales enlazantes y anti-enlazantes. Dado que los orbitales de partida de ambos fragmentos están ocupados, los OM enlazantes y anti-enlazantes resultantes también deberían estarlo, pero esto implicaría un orden de enlace cero para los enlaces que ligan el clúster con el tiofeno, es decir, no se formaría un enlace. Ya que el enlace efectivamente se forma podemos conjeturar que la desestabilización de estos orbitales anti-enlazantes los lleva por encima del nivel de Fermi y que, por lo tanto, los electrones que ocupaban estos niveles deben descender a otros estados disponibles cercanos al nivel de Fermi. La transferencia de carga desde el clúster al tiofeno, que exhiben todos los casos en mayor o menor medida, y el debilitamiento de los enlaces C-S del tiofeno, sugiere que los electrones que mencionamos arriba caen a orbitales que están localizados sobre el tiofeno.

Podríamos entonces aventurar un mecanismo para la adsorción en dos pasos: un primer paso de “reconocimiento” entre el clúster y el tiofeno, donde ambos modifican su geometría y estructura electrónica y un segundo paso donde se produce la transferencia de carga entre los nuevos niveles energéticos generados. Estrictamente es arbitrario separar el proceso en dos pasos discretos, puesto que ambos fenómenos, distorsión y transferencia de carga, se producen de forma concertada, sin embargo es un encuadre conceptual útil para analizar este tipo de interacciones complejas. A través de este mecanismo, entonces, conjeturamos que se produce la adsorción del tiofeno sobre un determinado sitio del clúster y el posterior debilitamiento, e incluso ruptura, de los enlaces C-S

## 7.8. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se investigó la potencialidad como modelo HDS de los clúster encontrados en los capítulos anteriores, proponiendo primero un posible mecanismo de interacción, la "donación  $\alpha$ -retro-donación  $\pi$ ", para el paso de adsorción y activación sobre el sitio activo del catalizador. Bajo esta suposición utilizamos un estudio de los cambios en las poblaciones atómicas de los clústers en procesos electrónicos análogos al mecanismo mencionado arriba, formación del catión y del anión correspondiente, para seleccionar que clústers tienden a cumplir mejor el mecanismo propuesto. Esto permitió reducir la gran variedad de clústers encontrados en los capítulos anteriores que podrían servir como modelo del sitio activo a un número manejable de casos, que fueron estudiados más a fondo.

Con los clústers seleccionados calculamos las curvas de acercamiento entre la molécula de prueba, tiofeno, y las distintas posiciones de interacción del clúster, para descartar la existencia de barreras energéticas que impidan el acercamiento de la molécula y seleccionar las posiciones más prometedoras para generar la adsorción. Esto se realizó tanto para acercamientos por el anillo de tiofeno como por el átomo de S.

Sobre las posiciones y clústers elegidos, luego de optimizar el sistema conjunto, se calcularon una serie de parámetros que permiten estimar la reactividad en esta etapa del mecanismo de interés. Se encontró que existe una gran similitud entre los resultados obtenidos para los clústers de Mo puro y los correspondientes a los clústers bimetalicos, por lo que no puede concluirse, según este modelo, que los clústers bimetalicos sean sustancialmente más activos en la reacción HDS.

Por último se estudió la estructura electrónica de los sistemas clúster/tiofeno que presentan los mejores valores de los parámetros de reactividad, mostrando que la zona de interacción del clúster con el tiofeno es acotada en términos energéticos, que el tiofeno interactúa fundamentalmente con sus orbitales de frontera ocupados y el clúster con capas ocupadas de baja energía y, que para los casos bimetalicos, el Co forma parte de la interacción con la molécula de tiofeno en forma directa.



## Capítulo 8

# Conclusiones Generales

La importancia de la producción industrial de hidrocarburos "limpios", es decir, con bajo contenido de heteroátomos, entre ellos el azufre, ha generado un amplio campo de estudio. El mismo es abordado desde enfoques puramente ingenieriles o aplicados, hasta estudios de ciencia básica sobre los fenómenos más internos del proceso catalítico. Este continuado interés se expresa en que aún hoy en día, décadas después de iniciado su estudio, el problema de las reacciones tipo HDS sea un tópico de debate y preocupación, como lo demuestra la abundancia de publicaciones muy recientes al respecto, la mayoría centradas en la llamada "ultra deep hidrodesulfurization" [79, 80, 81, 82, 83]. A pesar de todos estos estudios, los modelos con los que se ha estudiado hasta ahora el problema no son completamente satisfactorios.

En este trabajo propusimos un modelo sencillo para el sitio activo del catalizador heterogéneo más usado en la HDS convencional: el sulfuro de Mo dopado con Co soportado en  $\gamma$ -alúmina. El modelo consiste en pequeños clústers bimetalicos cuya composición corresponde a los valores experimentales óptimos, con las ventajas intrínsecas de ser un sistema más simple de calcular que el sistema real y que, al mismo tiempo, nos permite estudiar el problema catalítico aislando el efecto de los metales del producido por el azufre y/o el soporte.

Como paso inicial para construir el modelo, estudiamos sistemáticamente el espacio de los isómeros de los clústers de Mo puro con hasta 10 átomos. Esto nos permitió dos cosas: primero, generar una base de clústers de Mo puros de geometría óptima y de más baja energía, que permita luego derivar las estructuras de los clústers bimetalicos; y segundo, obtener un modelo de referencia con el cual comparar las medidas de actividad obtenidas con el modelo bimetalico y, determinar así, el

efecto del átomo dopante y sus posibles causas. En el desarrollo del modelo de referencia, demostramos la enorme importancia que tiene el uso apropiado de los pseudopotenciales para este tipo de sistemas, mostrando que el efecto par-impar, observado en algunas propiedades y reportado previamente, es el producto del uso de pseudopotenciales con carozo excesivamente grande o, lo que es lo mismo, espacios de valencia muy pequeños, y no un efecto físico real.

A continuación, construimos los clústers bimetálicos reemplazando sobre los clústers de Mo obtenidos los átomos necesarios de Mo por átomos del dopante, el Co, hasta llegar a la composición deseada. La enorme variedad de estructuras estables nos llevó a seleccionar aquellas de menor energía, tratando de mantener una variedad de características electrónicas y estructurales. Uno de los efectos notables es que la inclusión de Co en el clúster disminuyó la energía de los estados electrónicos de mayor multiplicidad, o momento magnético, volviéndolos más estables y, por lo tanto, aumentando en promedio la multiplicidad de los clústers.

Con los modelos bimetálicos y de referencia contruidos, seleccionamos aquellos que, suponiendo un mecanismo de interacción tipo donación  $\sigma$ -retro-donación  $\pi$  entre clúster y tiofeno, presentarán la mayor capacidad de adsorber fuertemente al tiofeno y debilitar sus enlaces C-S. Para determinar cuales de los clústers exhibían esa capacidad, se llevó a cabo un estudio del cambio en las poblaciones electrónicas de cada átomo en cada clúster y para cada valor del número cuántico  $l$ , al ganar y perder un electrón. Si bien el mecanismo de interacción real entre tiofeno y clúster es seguramente más complejo que el propuesto arriba, asumir este mecanismo simplificado permitió acotar sustancialmente el número de casos a solo ocho, cuatro correspondiente a clústers de Mo puro y cuatro a clústers bimetálicos, que fueron estudiados más a fondo.

Para cada posible posición de interacción, o sitio, (átomos, enlaces y caras triangulares) y orientación del tiofeno con respecto al clúster (por el átomo de azufre o por el sistema de electrones  $\pi$ ), estudiamos inicialmente las curvas de energía vs distancia entre el tiofeno y el sitio de interacción con el objetivo de descartar aquellas que pudieran presentar una barrera energética o un comportamiento repulsivo. Las limitaciones técnicas de este tipo de cálculo nos forzaron a realizar un acercamiento a geometría constante, por lo que las curvas obtenidas son una aproximación relativamente rudimentaria a las curvas reales. A pesar de estas limitaciones, el estudio de las curvas de acercamiento nos permitió descartar los sitios y orientaciones donde no ocurriría la adsorción del tiofeno y el subsiguiente debilitamiento de los

enlaces C-S. Los sitios restantes, que presentan un mínimo y no tienen barreras, son mayoritariamente posiciones mono y bicoordinadas cuando el tiofeno se acerca por el átomo de azufre y de los tres tipos cuando el acercamiento se da por el anillo del tiofeno. Sobre estas posiciones se dejó relajar el sistema completo clúster+tiofeno y se estudio la reactividad HDS.

Se enfocó el estudio de la reactividad HDS calculando una serie de magnitudes que describen algunos de los aspectos del proceso de reacción como la energía de adsorción ( $E_{ads}$ ), que cuantifica que tan fuertemente adsorbido se encuentra el tiofeno sobre el sitio de interacción, y los cambios en el orden del enlace de Mayer ( $\Delta_{MBO}$ ) y en las longitudes de enlace ( $\Delta_{Re}$ ), que son medidas de la fortaleza del enlace, siendo de interés para este caso la del enlace C-S. La comparación de estos indicadores de reactividad entre los distintos sitios y las distintas orientaciones para cada clúster de Mo puro y bimetalico, permitió sacar algunas conclusiones que consideramos útil repetir aquí: las interacciones donde el acercamiento del tiofeno al clúster se da por el átomo de azufre son, en general, más débiles que aquellas donde el acercamiento se da por el anillo del tiofeno, independientemente del modelo; en tres casos anómalos el relajamiento del sistema condujo a una ruptura del enlace C-S; para el resto de los casos los mayores cambios en las longitudes de enlace,  $\Delta_{Re}$ , la magnitud más claramente ligada a la tendencia a la ruptura del enlace, son del orden de 0,120 Å; por último y más importante, los resultados generales para el modelo bimetalico son muy similares a los obtenidos para la referencia. Esto último quiere decir que este modelo no logra reproducir la diferencia en la reactividad, al menos a través de las magnitudes que seleccionamos como estimadores, observada experimentalmente al dopar los catalizadores de MoS/ $\gamma$ -alúmina con Co. El dopado con Co, según este modelo, no mejoraría ni empeoraría la actividad del catalizador, lo que es equivalente a decir que, para este proceso, los átomos de Co y Mo son igualmente buenos. Este resultado incorrecto del modelo puede entenderse considerando que la reacción real se produce, según los aspectos comunes a todos los mecanismos propuestos en el capítulo 2, cuando las moléculas de tiofeno e hidrógeno se absorben sobre la superficie del catalizador de (Co)MoS soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, para luego producirse la hidrogenación y ruptura del enlace C-S. Considerando la complejidad de este proceso, y lo simple de nuestro modelo, las falencias del mismo pueden deberse a un número de factores. Por un lado el modelo omite, por diseño, los efectos del azufre perteneciente al sulfuro y del soporte, los que podrían ser de importancia en la forma de interacción del tiofeno con el sitio activo, en la posibilidad de que el H reactivo este adsorbido

sobre el S y, más en general, en las características energéticas del sistema. Por otro lado, la causa que probablemente tenga mayor peso en esta predicción incorrecta, sea que estamos juzgando la reactividad del sistema basado en un solo paso de la reacción, la adsorción del tiofeno y el debilitamiento de sus enlaces C-S, dejando de lado la adsorción de  $H_2$ , su disociación, la hidrogenación y ruptura los enlaces C-S. Considerar la interacción del sistema clúster+tiofeno con la molécula de  $H_2$  puede ser determinante en producir una diferenciación entre la reactividad del modelo bimetalico y la de la referencia.

Tomando en consideración lo anterior, investigamos cual, si alguno, es el rol del Co en la interacción con el tiofeno. Para esto estudiamos las características electrónicas por Densidades de Estado, poblaciones de Mulliken por fragmento y orbitales moleculares de los casos con mejores valores para los estimadores de reactividad tanto de los clústers puros como bimetalicos. Estudiamos, además, los casos anómalos por la misma metodología para intentar discernir la razón de la ruptura del enlace. Estos estudios revelaron, como primer elemento, que en todos los casos la zona de mayor interacción entre el clúster y el tiofeno está relativamente acotada a una pequeña franja de energías, de alrededor de 2 eV, siempre muy por debajo del nivel de Fermi. Pudimos identificar en estas zonas los orbitales moleculares correspondientes a la mayor interacción clúster/tiofeno. Estas interacciones se producen entre capas cerradas, niveles de energía completamente ocupados, siendo en la mayoría de los casos orbitales de frontera del tiofeno, HOMO y HOMO-1, interactuando con orbitales ocupados de muy baja energía del clúster. Este tipo de interacciones deberían ser de características repulsivas (repulsión de Pauli), sin embargo las estructuras son estables por lo que debe existir algún mecanismo de estabilización compensatorio. En la parte final del capítulo 7 conjeturamos algunas posibilidades. Estudios de la carga total sobre el tiofeno y el clúster luego de interactuar muestran que en todos los casos hay una transferencia neta de carga desde el clúster hacia el tiofeno, del orden de entre 0,3 y 0,5  $|e|$ .

Un análisis de los orbitales moleculares involucrados en la interacción permite concluir que el vínculo entre clúster y tiofeno se produce con alguno o todos los átomos de la cara expuesta del clúster. En los casos donde la cara contiene un átomo de Co, el mismo interactúa directamente con el tiofeno, es decir, forma parte del sitio activo. Este resultado confirma inequívocamente que el Co juega un rol activo en el sitio de interacción y no simplemente como modificador de la estructura electrónica del resto de los átomos.



A pesar de las falencias ya expuestas del modelo propuesto, consideramos que el mismo permitió explorar una dimensión de un problema que es, por naturaleza, muy complejo. Para avanzar en dar una respuesta más definitiva a las preguntas que motivaron este trabajo se deberían incluir los efectos que fueron soslayados en nuestro modelo, fundamentalmente la interacción del sistema completo con la molécula de  $H_2$ , lo que conlleva su propia serie de dificultades y obstáculos. Si logramos romper los límites del presente modelo y tener una comprensión más acabada de este proceso, podremos hacer un aporte al desarrollo racional de nuevos y más eficientes catalizadores, así como también sumar al conjunto de métodos y conceptos necesarios para entender y estudiar catalizadores heterogéneos de este tipo.



# Publicaciones y comunicaciones.

Este trabajo dio lugar a las siguientes publicaciones:

- “Unraveling the Apparent Dimerization Tendency in Small  $\text{Mo}_n$  Clusters with  $n = 3-10$ ”. Julian Del Plá, Reinaldo Pis Diez. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. Vol. 120 pag. 22750-22755.
- “MoCo and MoW<sub>Ni</sub> Clusters as Models for Hydrodesulfurization: A DFT Study of the Geometric, Electronic, and Magnetic Properties of  $\text{Mo}_m\text{Co}_n$  ( $3 \leq m+n \leq 8$ ) and  $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{Ni}_z$  ( $3 \leq x+y+z \leq 8$ ) Clusters”. Julian Del Plá, Leandro P. Bof, Reinaldo Pis Diez. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. Vol. 123 pag. 868-877.

Un trabajo basado en los desarrollos del capítulo 7 esta en proceso de escritura. Además, los resultados parciales de esta tesis fueron comunicados en los siguientes congresos y reuniones científicas:

- “XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica” - AAIFQ - 12 al 15 de Abril 2015 - Ciudad Autónoma de Buenos Aires
- “Primeras jornadas de tesis de la Facultad de Ciencias Exactas” - Facultad de Cs. Exactas - UNLP - 28 al 30 de Octubre 2015 - La Plata
- “XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica” - AAIFQ - 16 al 19 de Mayo 2017 - Villa Carlos Paz, Cordoba



Parte III

APÉNDICES



# Apéndice A

## Isómeros

### A.1. Monometálicos

En esta sección se consigna la lista de los isómeros y sus respectivas energías. Las geometrías y una copia de estas tablas se adjuntan en el DVD que acompaña este trabajo.

Clúster	Energía(Hartree)
2-1	-136.39125
2-2	-136.35087
3-1	-204.60511
3-2	-204.60451
3-3	-204.59723
3-4	-204.59384
4-1	-272.88688
4-2	-272.87991
4-3	-272.87487
4-4	-272.86801
5-1	-341.16484
5-2	-341.15873
5-3	-341.15852
5-4	-341.15826
5-5	-341.14465
6-1	-409.47071

---

Clúster	Energía(Hartree)
6-2	-409.46039
6-3	-409.46035
6-4	-409.43673
6-5	-409.43587
6-6	-409.41358
7-1	-477.74735
7-2	-477.74655
7-3	-477.74601
7-4	-477.74291
7-5	-477.73922
7-6	-477.73896
7-7	-477.73764
7-8	-477.73716
7-9	-477.73416
7-10	-477.73335
8-1	-546.03743
8-2	-546.03402
8-3	-546.03113
8-4	-546.02987
8-5	-546.02333
8-6	-546.02305
8-7	-546.02244
8-8	-546.01401
8-9	-546.01235
8-10	-546.00298
9-1	-614.32660
9-2	-614.30727
9-3	-614.30524
9-4	-614.30418
9-5	-614.30358
9-6	-614.30239
9-7	-614.30158
9-8	-614.29878
9-9	-614.29384



Clúster	Energía(Hartree)
9-10	-614.28965
9-11	-614.28876
9-12	-614.28736
9-13	-614.28310
9-14	-614.28118
9-15	-614.27834
9-16	-614.26850
10-1	-682.61159
10-2	-682.60582
10-3	-682.60549

## A.2. Bimetálicos

En esta sección se consigna la lista de los isómeros y sus respectivas energías. Las geometrías y una copia de estas tablas se adjuntan en el DVD que acompaña este trabajo.

Clúster	Energía(Hartree)
21-1	-1518.95475
21-2	-1518.95019
21-3	-1518.92268
21-4	-1518.89610
31-1	-1587.20020
31-2	-1587.19823
31-3	-1587.19775
41-1	-1655.50146
41-2	-1655.48982
41-3	-1655.48427
42-1	-3038.13114
42-2	-3038.12787
42-3	-3038.12418
42-4	-3038.12085
52-1	-3106.40985

---

Clúster	Energía(Hartree)
52-2	-3106.40971
52-3	-3106.40882
52-4	-3106.40855
52-5	-3106.40742
52-6	-3106.40727
52-7	-3106.40596
52-8	-3106.40379
52-9	-3106.40365
52-10	-3106.40168
52-11	-3106.40059
52-12	-3106.39572
52-13	-3106.39139
52-14	-3106.38812
52-15	-3106.37684
53-1	-4489.03371
53-2	-4489.03139
53-3	-4489.02758
53-4	-4489.02636
53-5	-4489.02532
53-6	-4489.02450
53-7	-4489.02447
53-8	-4489.02439
53-9	-4489.02434
53-10	-4489.02402
53-11	-4489.02400
53-12	-4489.02395
53-13	-4489.02393
53-14	-4489.02387
53-15	-4489.02379
53-16	-4489.02340
53-17	-4489.02330
53-18	-4489.02268
53-19	-4489.02231
53-20	-4489.02182

---

Clúster	Energía(Hartree)
53-21	-4489.02088
53-22	-4489.02023
53-23	-4489.01708
53-24	-4489.01701
53-25	-4489.01613
53-26	-4489.00658
53-27	-4489.00425
53-28	-4489.00232
62-1	-3174.69979
62-2	-3174.69893
62-3	-3174.69814
62-4	-3174.69590
62-5	-3174.69426
62-6	-3174.69411
62-7	-3174.69312
62-8	-3174.69036
62-9	-3174.69026
62-10	-3174.68728
62-11	-3174.68708
62-12	-3174.68642
62-13	-3174.68614
62-14	-3174.67858
62-15	-3174.67857
62-16	-3174.67814
62-17	-3174.67790
62-18	-3174.67711
62-19	-3174.67710
62-20	-3174.67565
62-21	-3174.67291
62-22	-3174.67279
62-23	-3174.67232

---



# Apéndice B

## Curvas de Acercamiento

### B.1. Referencias

En este anexo se consignan el listado de referencias para las curvas de acercamiento entre los sitios de interacción y la molécula de prueba. Las gráficas de las curvas de acercamiento se adjuntan en el DVD anexo.

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
3-1	1-2-3	S	perfil_scan_3-1_1-2-3_tiofeno.png
3-1	1-2-3	R	perfil_scan_3-1_1-2-3_tiofeno_ring.png
3-1	1-2	S	perfil_scan_3-1_1-2_tiofeno.png
3-1	1-2	R	perfil_scan_3-1_1-2_tiofeno_ring.png
3-1	1	S	perfil_scan_3-1_1_tiofeno.png
3-1	1	R	perfil_scan_3-1_1_tiofeno_ring.png
3-1	2-3	S	perfil_scan_3-1_2-3_tiofeno.png
3-1	2-3	R	perfil_scan_3-1_2-3_tiofeno_ring.png
3-1	2	S	perfil_scan_3-1_2_tiofeno.png
3-1	2	R	perfil_scan_3-1_2_tiofeno_ring.png
5-1	1-2-4	S	perfil_scan_5-1_1-2-4_tiofeno.png
5-1	1-2-4	R	perfil_scan_5-1_1-2-4_tiofeno_ring.png
5-1	1-2-5	S	perfil_scan_5-1_1-2-5_tiofeno.png
5-1	1-2-5	R	perfil_scan_5-1_1-2-5_tiofeno_ring.png
5-1	1-2	S	perfil_scan_5-1_1-2_tiofeno.png
5-1	1-2	R	perfil_scan_5-1_1-2_tiofeno_ring.png

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
5-1	1-4-5	S	perfil_scan_5-1_1-4-5_tiofeno.png
5-1	1-4-5	R	perfil_scan_5-1_1-4-5_tiofeno_ring.png
5-1	1-4	S	perfil_scan_5-1_1-4_tiofeno.png
5-1	1-4	R	perfil_scan_5-1_1-4_tiofeno_ring.png
5-1	1-5	S	perfil_scan_5-1_1-5_tiofeno.png
5-1	1-5	R	perfil_scan_5-1_1-5_tiofeno_ring.png
5-1	1	S	perfil_scan_5-1_1_tiofeno.png
5-1	1	R	perfil_scan_5-1_1_tiofeno_ring.png
5-1	2-5	S	perfil_scan_5-1_2-5_tiofeno.png
5-1	2-5	R	perfil_scan_5-1_2-5_tiofeno_ring.png
5-1	2	S	perfil_scan_5-1_2_tiofeno.png
5-1	2	R	perfil_scan_5-1_2_tiofeno_ring.png
5-1	3-4-5	S	perfil_scan_5-1_3-4-5_tiofeno.png
5-1	3-4-5	R	perfil_scan_5-1_3-4-5_tiofeno_ring.png
5-1	4-5	S	perfil_scan_5-1_4-5_tiofeno.png
5-1	4-5	R	perfil_scan_5-1_4-5_tiofeno_ring.png
5-1	4	S	perfil_scan_5-1_4_tiofeno.png
5-1	4	R	perfil_scan_5-1_4_tiofeno_ring.png
6-2	1-2-3	S	perfil_scan_6-2_1-2-3_tiofeno.png
6-2	1-2-3	R	perfil_scan_6-2_1-2-3_tiofeno_ring.png
6-2	1-2	S	perfil_scan_6-2_1-2_tiofeno.png
6-2	1-2	R	perfil_scan_6-2_1-2_tiofeno_ring.png
6-2	1-3-4	S	perfil_scan_6-2_1-3-4_tiofeno.png
6-2	1-3-4	R	perfil_scan_6-2_1-3-4_tiofeno_ring.png
6-2	1-3	S	perfil_scan_6-2_1-3_tiofeno.png
6-2	1-3	R	perfil_scan_6-2_1-3_tiofeno_ring.png
6-2	1-4-6	S	perfil_scan_6-2_1-4-6_tiofeno.png
6-2	1-4-6	R	perfil_scan_6-2_1-4-6_tiofeno_ring.png
6-2	1-4	S	perfil_scan_6-2_1-4_tiofeno.png
6-2	1-4	R	perfil_scan_6-2_1-4_tiofeno_ring.png
6-2	1	S	perfil_scan_6-2_1_tiofeno.png
6-2	1	R	perfil_scan_6-2_1_tiofeno_ring.png
6-2	3-4-5	S	perfil_scan_6-2_3-4-5_tiofeno.png
6-2	3-4-5	R	perfil_scan_6-2_3-4-5_tiofeno_ring.png

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
6-2	3-4	S	perfil_scan_6-2_3-4_tiofeno.png
6-2	3-4	R	perfil_scan_6-2_3-4_tiofeno_ring.png
6-2	3	S	perfil_scan_6-2_3_tiofeno.png
6-2	3	R	perfil_scan_6-2_3_tiofeno_ring.png
6-2	4-5	S	perfil_scan_6-2_4-5_tiofeno.png
6-2	4-5	R	perfil_scan_6-2_4-5_tiofeno_ring.png
6-2	4	S	perfil_scan_6-2_4_tiofeno.png
6-2	4	R	perfil_scan_6-2_4_tiofeno_ring.png
7-3	1-2-4	S	perfil_scan_7-3_1-2-4_tiofeno.png
7-3	1-2-4	R	perfil_scan_7-3_1-2-4_tiofeno_ring.png
7-3	1-2-7	S	perfil_scan_7-3_1-2-7_tiofeno.png
7-3	1-2-7	R	perfil_scan_7-3_1-2-7_tiofeno_ring.png
7-3	1-2	S	perfil_scan_7-3_1-2_tiofeno.png
7-3	1-2	R	perfil_scan_7-3_1-2_tiofeno_ring.png
7-3	1-4-5	S	perfil_scan_7-3_1-4-5_tiofeno.png
7-3	1-4-5	R	perfil_scan_7-3_1-4-5_tiofeno_ring.png
7-3	1-4	S	perfil_scan_7-3_1-4_tiofeno.png
7-3	1-4	R	perfil_scan_7-3_1-4_tiofeno_ring.png
7-3	1-5-7	S	perfil_scan_7-3_1-5-7_tiofeno.png
7-3	1-5-7	R	perfil_scan_7-3_1-5-7_tiofeno_ring.png
7-3	1-5	S	perfil_scan_7-3_1-5_tiofeno.png
7-3	1-5	R	perfil_scan_7-3_1-5_tiofeno_ring.png
7-3	1-7	S	perfil_scan_7-3_1-7_tiofeno.png
7-3	1-7	R	perfil_scan_7-3_1-7_tiofeno_ring.png
7-3	1	S	perfil_scan_7-3_1_tiofeno.png
7-3	1	R	perfil_scan_7-3_1_tiofeno_ring.png
7-3	2-3	S	perfil_scan_7-3_2-3_tiofeno.png
7-3	2-3	R	perfil_scan_7-3_2-3_tiofeno_ring.png
7-3	2-4	S	perfil_scan_7-3_2-4_tiofeno.png
7-3	2-4	R	perfil_scan_7-3_2-4_tiofeno_ring.png
7-3	2-6-7	S	perfil_scan_7-3_2-6-7_tiofeno.png
7-3	2-6-7	R	perfil_scan_7-3_2-6-7_tiofeno_ring.png
7-3	2-6	S	perfil_scan_7-3_2-6_tiofeno.png
7-3	2-6	R	perfil_scan_7-3_2-6_tiofeno_ring.png

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
7-3	2-7	S	perfil_scan_7-3_2-7_tiofeno.png
7-3	2-7	R	perfil_scan_7-3_2-7_tiofeno_ring.png
7-3	2	S	perfil_scan_7-3_2_tiofeno.png
7-3	2	R	perfil_scan_7-3_2_tiofeno_ring.png
7-3	3-2-4	S	perfil_scan_7-3_3-2-4_tiofeno.png
7-3	3-2-4	R	perfil_scan_7-3_3-2-4_tiofeno_ring.png
7-3	3-2-6	S	perfil_scan_7-3_3-2-6_tiofeno.png
7-3	3-2-6	R	perfil_scan_7-3_3-2-6_tiofeno_ring.png
7-3	3-4-5	S	perfil_scan_7-3_3-4-5_tiofeno.png
7-3	3-4-5	R	perfil_scan_7-3_3-4-5_tiofeno_ring.png
7-3	3-4	S	perfil_scan_7-3_3-4_tiofeno.png
7-3	3-4	R	perfil_scan_7-3_3-4_tiofeno_ring.png
7-3	3-5-6	S	perfil_scan_7-3_3-5-6_tiofeno.png
7-3	3-5-6	R	perfil_scan_7-3_3-5-6_tiofeno_ring.png
7-3	3-5	S	perfil_scan_7-3_3-5_tiofeno.png
7-3	3-5	R	perfil_scan_7-3_3-5_tiofeno_ring.png
7-3	3-6	S	perfil_scan_7-3_3-6_tiofeno.png
7-3	3-6	R	perfil_scan_7-3_3-6_tiofeno_ring.png
7-3	3	S	perfil_scan_7-3_3_tiofeno.png
7-3	3	R	perfil_scan_7-3_3_tiofeno_ring.png
7-3	4-5	S	perfil_scan_7-3_4-5_tiofeno.png
7-3	4-5	R	perfil_scan_7-3_4-5_tiofeno_ring.png
7-3	4	S	perfil_scan_7-3_4_tiofeno.png
7-3	4	R	perfil_scan_7-3_4_tiofeno_ring.png
7-3	5-6-7	S	perfil_scan_7-3_5-6-7_tiofeno.png
7-3	5-6-7	R	perfil_scan_7-3_5-6-7_tiofeno_ring.png
7-3	5-6	S	perfil_scan_7-3_5-6_tiofeno.png
7-3	5-6	R	perfil_scan_7-3_5-6_tiofeno_ring.png
7-3	5-7	S	perfil_scan_7-3_5-7_tiofeno.png
7-3	5-7	R	perfil_scan_7-3_5-7_tiofeno_ring.png
7-3	5	S	perfil_scan_7-3_5_tiofeno.png
7-3	5	R	perfil_scan_7-3_5_tiofeno_ring.png
7-3	6-7	S	perfil_scan_7-3_6-7_tiofeno.png
7-3	6-7	R	perfil_scan_7-3_6-7_tiofeno_ring.png



Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
7-3	6	S	perfil_scan_7-3_6_tiofeno.png
7-3	6	R	perfil_scan_7-3_6_tiofeno_ring.png
7-3	7	S	perfil_scan_7-3_7_tiofeno.png
7-3	7	R	perfil_scan_7-3_7_tiofeno_ring.png
21-1	1-2-3	S	perfil_scan_21-1_1-2-3_tiofeno.png
21-1	1-2-3	R	perfil_scan_21-1_1-2-3_tiofeno_ring.png
21-1	1-2	S	perfil_scan_21-1_1-2_tiofeno.png
21-1	1-2	R	perfil_scan_21-1_1-2_tiofeno_ring.png
21-1	1-3	S	perfil_scan_21-1_1-3_tiofeno.png
21-1	1-3	R	perfil_scan_21-1_1-3_tiofeno_ring.png
21-1	1	S	perfil_scan_21-1_1_tiofeno.png
21-1	1	R	perfil_scan_21-1_1_tiofeno_ring.png
21-1	2-3	S	perfil_scan_21-1_2-3_tiofeno.png
21-1	2-3	R	perfil_scan_21-1_2-3_tiofeno_ring.png
21-1	2	S	perfil_scan_21-1_2_tiofeno.png
21-1	2	R	perfil_scan_21-1_2_tiofeno_ring.png
21-1	3	S	perfil_scan_21-1_3_tiofeno.png
21-1	3	R	perfil_scan_21-1_3_tiofeno_ring.png
31-2	1-2-3	S	perfil_scan_31-2_1-2-3_tiofeno.png
31-2	1-2-3	R	perfil_scan_31-2_1-2-3_tiofeno_ring.png
31-2	1-2-4	R	perfil_scan_31-2_1-2-4_tiofeno.png
31-2	1-2-4	S	perfil_scan_31-2_1-2-4_tiofeno_ring.png
31-2	1-2	S	perfil_scan_31-2_1-2_tiofeno.png
31-2	1-2	R	perfil_scan_31-2_1-2_tiofeno_ring.png
31-2	1-4	S	perfil_scan_31-2_1-4_tiofeno.png
31-2	1-4	R	perfil_scan_31-2_1-4_tiofeno_ring.png
31-2	1	S	perfil_scan_31-2_1_tiofeno.png
31-2	1	R	perfil_scan_31-2_1_tiofeno_ring.png
31-2	2-3	S	perfil_scan_31-2_2-3_tiofeno.png
31-2	2-3	R	perfil_scan_31-2_2-3_tiofeno_ring.png
31-2	2-4	S	perfil_scan_31-2_2-4_tiofeno.png
31-2	2-4	R	perfil_scan_31-2_2-4_tiofeno_ring.png
31-2	2	S	perfil_scan_31-2_2_tiofeno.png
31-2	2	R	perfil_scan_31-2_2_tiofeno_ring.png

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
31-2	4	S	perfil_scan_31-2_4_tiofeno.png
31-2	4	R	perfil_scan_31-2_4_tiofeno_ring.png
41-1	1-2-4	S	perfil_scan_41-1_1-2-4_tiofeno.png
41-1	1-2-4	R	perfil_scan_41-1_1-2-4_tiofeno_ring.png
41-1	1-2	R	perfil_scan_41-1_1-2_tiofeno_ring.png
41-1	1-3-4	S	perfil_scan_41-1_1-3-4_tiofeno.png
41-1	1-3-4	R	perfil_scan_41-1_1-3-4_tiofeno_ring.png
41-1	1-4	S	perfil_scan_41-1_1-4_tiofeno.png
41-1	1-4	R	perfil_scan_41-1_1-4_tiofeno_ring.png
41-1	1	S	perfil_scan_41-1_1_tiofeno.png
41-1	1	R	perfil_scan_41-1_1_tiofeno_ring.png
41-1	2-3	S	perfil_scan_41-1_2-3_tiofeno.png
41-1	2-3	R	perfil_scan_41-1_2-3_tiofeno_ring.png
41-1	2	S	perfil_scan_41-1_2_tiofeno.png
41-1	2	R	perfil_scan_41-1_2_tiofeno_ring.png
41-1	3-4	S	perfil_scan_41-1_3-4_tiofeno.png
41-1	3-4	R	perfil_scan_41-1_3-4_tiofeno_ring.png
41-1	3	S	perfil_scan_41-1_3_tiofeno.png
41-1	3	R	perfil_scan_41-1_3_tiofeno_ring.png
52-4	1-3-4	S	perfil_scan_52-4_1-3-4_tiofeno.png
52-4	1-3-4	R	perfil_scan_52-4_1-3-4_tiofeno_ring.png
52-4	1-3	S	perfil_scan_52-4_1-3_tiofeno.png
52-4	1-3	R	perfil_scan_52-4_1-3_tiofeno_ring.png
52-4	1-4-7	S	perfil_scan_52-4_1-4-7_tiofeno.png
52-4	1-4-7	R	perfil_scan_52-4_1-4-7_tiofeno_ring.png
52-4	1-4	S	perfil_scan_52-4_1-4_tiofeno.png
52-4	1-4	R	perfil_scan_52-4_1-4_tiofeno_ring.png
52-4	1-7	S	perfil_scan_52-4_1-7_tiofeno.png
52-4	1-7	R	perfil_scan_52-4_1-7_tiofeno_ring.png
52-4	1	S	perfil_scan_52-4_1_tiofeno.png
52-4	1	R	perfil_scan_52-4_1_tiofeno_ring.png
52-4	2-6	S	perfil_scan_52-4_2-6_tiofeno.png
52-4	2-6	R	perfil_scan_52-4_2-6_tiofeno_ring.png
52-4	4-6-7	S	perfil_scan_52-4_4-6-7_tiofeno.png

Clúster	Sitio	Tipo	Archivo
52-4	4-6-7	R	perfil_scan_52-4_4-6-7_tiofeno_ring.png
52-4	4-6	S	perfil_scan_52-4_4-6_tiofeno.png
52-4	4-6	R	perfil_scan_52-4_4-6_tiofeno_ring.png
52-4	4-7	S	perfil_scan_52-4_4-7_tiofeno.png
52-4	4-7	R	perfil_scan_52-4_4-7_tiofeno_ring.png
52-4	4	S	perfil_scan_52-4_4_tiofeno.png
52-4	4	R	perfil_scan_52-4_4_tiofeno_ring.png
52-4	5	S	perfil_scan_52-4_5_tiofeno.png
52-4	5	R	perfil_scan_52-4_5_tiofeno_ring.png
52-4	6-7	S	perfil_scan_52-4_6-7_tiofeno.png
52-4	6-7	R	perfil_scan_52-4_6-7_tiofeno_ring.png
52-4	6	S	perfil_scan_52-4_6_tiofeno.png
52-4	6	R	perfil_scan_52-4_6_tiofeno_ring.png



# Apéndice C

## Códigos fuente

En este apéndice se reseña los códigos de fuente con mayor importancia esta tesis. Se escogió el lenguaje Python 3 por su simpleza. Se priorizó la sencillez y velocidad de creación del código por sobre la eficiencia. Para los procesos más intensivos computacionalmente se utilizó la biblioteca Numpy[84] y otras derivadas de esta.

### Rotación de Clústers

Programa que permite la traslación y rotación de los clústers para centrar los sitios de interacción mencionados en la Sección 7.3 en el origen de coordenadas.

---

```
1 import os, sys
2 import numpy as np
3
4 def only_xyz(molec):
5     natom = len(molec)
6     xyz = []
7     for i in range(natom):
8         xyz.append(
9             [float(molec[i][1]), float(molec[i][2]), float(molec[i][3])])
10    return(xyz)
11
12 def xyz_coords(file):
13     lst = []
14     for n,line in enumerate(file):
15         if n > 1 and len(line.strip()) > 0:
16             lst.append(line.split())
17     return(lst)
18
19 def listtoxyz(lista,archivo,**kwargs):
20     salida = open(archivo,"w")
21     print(len(lista),file=salida)
```

```
22     if 'comment' in kwargs:
23         print(kwargs['comment'],file=salida)
24     else:
25         print("",file=salida)
26     for at in lista:
27         print(at[0],at[1],at[2],at[3],file=salida)
28     return
29
30 def atom_center(point, coords):
31     coords = np.array(only_xyz(coords))
32     origin = coords[point]
33     coords = coords - origin
34     cg = coords.sum(axis=0)/float(coords.shape[0])
35     v1 = -cg/np.linalg.norm(-cg)
36     x2 = (-v1[1]-v1[2])/v1[0] # encuentro un punto en el plano perpendicular a v1
37     v2 = np.array([x2,1.,1.])
38     v2 = v2/np.linalg.norm(v2) # encuentro el vector entre el centro y el punto de arriba
39     v3 = np.cross(v2,v1)
40     v3 = v3/np.linalg.norm(v3)
41     A = np.array([v2,v3,v1]).T
42     coords = coords.dot(A)
43     return(coords)
44
45 def bond_center(pair, coords):
46     coords = np.array(only_xyz(coords))
47     point = (coords[pair[0]]+coords[pair[1]])/2.
48     coords = coords - point
49     cg = coords.sum(axis=0)/float(coords.shape[0])
50     bond = (coords[pair[0]]-cg)/np.linalg.norm(coords[pair[0]])
51     normal = np.cross(bond,cg-coords[pair[1]])
52     normal = normal/np.linalg.norm(normal)
53     v3 = np.cross(bond,normal)/np.linalg.norm(np.cross(bond,normal))
54     A = np.array([normal,bond,v3]).T
55     coords = coords.dot(A)
56     return(coords)
57
58 def tface_center(terna, coords):
59     coords = np.array(only_xyz(coords))
60     point = (coords[terna[0]]+coords[terna[1]]+coords[terna[2]])/3.
61     coords = coords - point
62     normal = np.cross(coords[terna[0]]-coords[terna[1]],coords[terna[0]]-coords[terna[2]])
63     if normal.dot(coords.sum(axis=0)/float(coords.shape[0])) > 0:
64         normal= normal *-1
65     v1 = coords[terna[0]]
66     v2 = np.cross(normal,v1)
67     normal = normal/np.linalg.norm(normal)
68     v1 = v1/np.linalg.norm(v1)
69     v2 = v2/np.linalg.norm(v2)
70     A = np.array([v2,v1,normal]).T
71     #print(v2,v1,normal)
72     #print(A)
73
74     coords = coords.dot(A)
75     return(coords)
```

```
76
77
78 ##### Centros #####
79 ###Recordar que la numeracion en el script comienza en 0.
80 atomos = [0,1] #toma listas de atomos
81 enlaces = [(4,5),(2,5)] #toma listas de duplas de atomos como tuplas
82 caras = [(0,1,3),(0,3,4)] #toma listas de ternas de atomos como tuplas
83 #####
84 archivo=sys.argv[1]
85
86 arch = open(archivo, 'r')
87 coords = xyz_coords(arch)
88 new_coords=coords[:]
89
90 if os.path.isdir("./"+archivo[:-4]):
91     os.chdir(archivo[:-4])
92 else:
93     os.mkdir(archivo[:-4])
94     os.chdir(archivo[:-4])
95
96 for c in atomos:
97     nueva_geom = atom_center(c, coords).tolist()
98     for i in range(len(coords)):
99         new_coords[i]=[coords[i][0],*nueva_geom[i]]
100     comentario="Rotacion de "+archivo+" para centrarlo en el atomo "+str(c+1)
101     listtoxyz(new_coords,archivo[:-4]+"_"+str(c+1)+".xyz",comment=comentario)
102
103 for c in enlaces:
104     nueva_geom = bond_center(c, coords).tolist()
105     for i in range(len(coords)):
106         new_coords[i]=[coords[i][0],*nueva_geom[i]]
107     comentario="Rotacion de "+archivo+" para centrarlo en el enlace "+str(c[0]+1)+"-"+str(c[1]+1)
108     listtoxyz(new_coords, archivo[:-4]+"_"+str(c[0]+1)+"-"+str(c[1]+1)+".xyz", comment=comentario)
109
110 for c in caras:
111     nueva_geom = tface_center(c, coords).tolist()
112     for i in range(len(coords)):
113         new_coords[i]=[coords[i][0],*nueva_geom[i]]
114     comentario="Rotacion de "+archivo+" para centrarlo en el cara "+str(c[0]+1)+"-"+str(c[1]+1)+"-"+str(c[2]+1)
115     listtoxyz(new_coords,archivo[:-4]+"_"+str(c[0]+1)+"-"+str(c[1]+1)+"-"+str(c[2]+1)+".xyz",comment=comentario)
```

## Comparación de isómeros

Programa que compara un conjunto de moléculas del mismo tamaño y composición para determinar si son distintas según un criterio geométrico y de multiplicidad. Se utilizo para reducir el número de isómeros de los 300 encontrados entre clústers de Mo puros y Bimetalicos, a solo 140 isómeros que pueden ser considerados distintos entre si.

```
1 *****
2 #Definición de funciones
3
4 #Clase Molécula. Objeto que parsea un archivo de coordenadas xyz y almacena por separado los símbolos
5 #y coordenadas.
6 class molecula():
7     def __init__(self, archivo):
8         self.symbol = np.genfromtxt(archivo, skip_header=2, usecols=(0,), dtype = "str")
9         self.xyz = np.loadtxt(archivo, skiprows=2, usecols=(1,2,3), dtype = np.float)
10    def print(self):
11        n,m=self.xyz.shape
12        for i in range(n):
13            print("{} {} {}".format(self.symbol[i],self.xyz[i,0],self.xyz[i,1],self.xyz[i,2]))
14
15
16 #Función que inicializa un objeto molécula a partir de un archivo y ordena las filas por tipo de átomo.
17 def getXYZ(archivo):
18     molec = molecula(archivo)
19     indices = np.argsort(molec.symbol)
20     molec.symbol=molec.symbol[indices]
21     molec.xyz=molec.xyz[indices]
22     return(molec)
23
24 #Función que traslada una geometría al centro de coordenadas.
25 def centrar(a):
26     return(a[:, :] - np.mean(a,axis=0))
27
28 #Función que implementa el algoritmo de Kabsch para obtener la matriz de rotación que minimiza el RMSD
29 #entre 2 conjuntos de coordenadas.
30 def kabsch(P, Q):
31     A = (P.T).dot(Q)
32     # Computation of the covariance matrix
33     V, S, W = np.linalg.svd(A)
34     # Recordar que  $\det(A B) = \det(A) \det(B)$ , y que  $\det(A^T) = \det(A)$ 
35     I = np.identity(3)
36     I[2,2] = np.sign( np.linalg.det(V) * np.linalg.det(W) )
37     U = ((W.T).dot(I)).dot(V.T)
38     return(U)
39
40 #Función que calcula el RMSD (Root Mean Squared Deviation) entre 2 conjuntos de coordenadas A y B.
41 def rmsd(A, B):
42     return( np.sqrt( (1./A.size) * np.sum((A-B)**2) ) )
43
44 #Función que devuelve el RMSD de dos matrices (coordenadas atómicas en este caso) que han sido alineadas
45 #a través de una rotación según la matriz obtenida con el algoritmo de kabsch.
46 def kabsch_rmsd(P, Q):
47     # Encuentra la matriz de rotación para P
48     U = kabsch(P, Q)
49     # Rota a P
50     P = (U.dot(P.T)).T
51     return(rmsd(P, Q))
52
53 #Función que parsea una salida de ORCA y devuelve la multiplicidad.
```



```
54 def mult(nombre):
55     arch = open(nombre,"r")
56     cont = arch.readlines()
57     arch.close()
58     for i,line in enumerate(cont):
59         if "Multiplicity" in line:
60             m=line.split()[3]
61
62     return(int(m))
63
64 #Función que parsea una salida de ORCA y devuelve la energía final del sistema.
65 def energia(nombre):
66     arch = open(nombre,"r")
67     cont = arch.readlines()
68     arch.close()
69     for i,line in enumerate(cont):
70         if "FINAL SINGLE POINT ENERGY" in line:
71             h=i
72     e = cont[h].split()[4]
73     return(float(e))
74
75 #Función que compara dos moléculas y determina si las mismas son "iguales segun su RMSD. Considerando
76 #iguales aquellas cuyo RMSD sea menor a un limite.
77 def compare(xyz1,xyz2,limite):
78     xyz1=getXYZ(xyz1)
79     xyz2=getXYZ(xyz2)
80     r=kabsch_rmsd(centrar(xyz1.xyz),centrar(xyz2.xyz))
81     if r < limite:
82         return(True)
83     else:
84         return(False)
85
86 *****
87 #Main
88 import numpy as np
89 from natsort import natsorted as nt
90 import os
91 import sys
92 from shutil import copy2 as copy
93
94 *****
95 #Establece los directorios de trabajo.
96
97 main_dir=os.pwd()
98 salida=main_dir+"/Seleccionados/"
99 XYZ=main_dir+"/XYZ/"
100
101 *****
102
103 ntypes=1 # variable que especifica cuantos tipos de átomos diferentes hay en las moléculas a comparar.
104 limite=float(sys.argv[1]) #limite con el cual considerar si son iguales 2 moleculas. Dado por el usuario
105
106 lista_arch=[l for l in nt(os.listdir()) if l.endswith(".log")]
107
```

```
108 lista_orig=lista_arch[:]
109
110 iguales=set()
111
112
113 #Comparación de la lista de archivos contenidos en la carpeta de trabajo. Si las moléculas comparadas
114 #son consideradas geoméricamente iguales por las funciones descritas arriba y tienen la misma
115 #multiplicidad, elimina la de mayor energía de ellas.
116 for i in range(0,len(lista_arch)):
117     for j in range(i,len(lista_arch)):
118         if lista_arch[i]!=lista_arch[j] and compare(XYZ+lista_arch[i][:4]+".xyz",XYZ+lista_arch[j][:4]+".xyz",limite) and m
119             print(lista_arch[i],"y",lista_arch[j],"son iguales.")
120             ei=energia(lista_arch[i])
121             ej=energia(lista_arch[j])
122             if ei < ej:
123                 iguales.add(lista_arch[j])
124             else:
125                 iguales.add(lista_arch[i])
126 for i in iguales:
127     lista_orig.remove(i)
128
129 if ntypes==2:
130     base_name=lista_orig[0][2]+lista_orig[0][5]+"-"
131 else:
132     base_name=lista_orig[0][2]+"-"
133
134 energias=[]
135 for i in lista_orig:
136     energias.append(energia(i))
137
138 #Se ordenan las estructuras restantes, en principio distintas, y se re-numeran por orden de energía.
139 energias=np.array(energias)
140 idx = np.argsort(energias)
141 lista_orig=np.array(lista_orig)
142 lista_orig=lista_orig[idx]
143 energias=energias[idx]
144
145 #El listado resultante es impreso en una tabla formato latex.
146 with open(main_dir+"/tabla.log", "a") as arch:
147     for n,i in enumerate(lista_orig):
148         arch.write("{} & {:.5f} \n".format(base_name+str(n+1)+".log",energias[n]))
149         #print(i," ==> ",base_name+str(n+1)+".log")
150         copy(os.getcwd()+"/"+i,salida+"/"+base_name+str(n+1)+".log")
```

---

# Bibliografía

- [1] Paul Grange. Catalytic hydrodesulfurization. *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 21(1):135–181, 1980.
- [2] Anatolii N. Startsev. The mechanism of HDS catalysis. *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 37(3):353–423, 1995.
- [3] Henrik Topsøe, Berit Hinnemann, Jens Kehlet Nørskov, Jeppe V. Lauritsen, Flemming Besenbacher, Poul L. Hansen, Glen Hyltoft, Rasmus Egeberg, and Kim G. Knudsen. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, 107:12–22, 2005.
- [4] Russell R. Chianelli, Gilles Berhault, and Brenda Torres. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catal. Today*, 147(3):275–286, 2009. Special Issue dedicated to Marc Jacques Ledoux on the occasion of his 60th birthday.
- [5] Berit Hinnemann, Jens K. Nørskov, and Henrik Topsøe. A density functional study of the chemical differences between type i and type ii mos<sub>2</sub>-based structures in hydrotreating catalysts. *J. Phys. Chem. B*, 109(6):2245–2253, 2005.
- [6] D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, and P. Raybaud. Edge wetting effects of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and anatase-TiO<sub>2</sub> supports by MoS<sub>2</sub> and CoMoS active phases: A dft study. *J. Catal.*, 246(2):325–343, 2007.
- [7] M. Badawi, J.F. Paul, S. Cristol, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, D. Lambert, X. Portier, A. Popov, E. Kondratieva, J.M. Goupil, J. El Fallah, J.P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, and F. Maugé. Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and dft study. *J. Catal.*, 282(1):155–164, 2011.

- [8] M. Badawi, J.-F. Paul, E. Payen, Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, A. Popov, E. Kondratieva, J.-P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, and F. Maugé. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds by sulfided (co)mo/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts, a combined experimental and theoretical study. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP Energies nouvelles*, 68(5):829–840, 2013.
- [9] I. Borges Jr. and A. M. Silva. Probing topological electronic effects in catalysis: Thiophene adsorption on NiMoS and CoMoS clusters. *J. Braz. Chem Soc.*, 23:1789–1799, 2012.
- [10] V. Costa, B. Guichard, M. Digne, C. Legens, P. Lecour, K. Marchand, P. Raybaud, E. Krebs, and C. Geantet. A rational interpretation of improved catalytic performances of additive-impregnated dried CoMo hydrotreating catalysts: a combined theoretical and experimental study. *Catal. Sci. Technol.*, 3:140–151, 2013.
- [11] Bing Liu, Zhen Zhao, Daxi Wang, Jian Liu, Yu Chen, Teng Li, Aijun Duan, and Guiyuan Jiang. A theoretical study on the mechanism for thiophene hydrodesulfurization over zeolite l-supported sulfided CoMo catalysts: Insight into the hydrodesulfurization over zeolite-based catalysts. *Comput. Theor. Chem.*, 1052:47–57, 2015.
- [12] Sijia Ding, Shujiao Jiang, Yasong Zhou, Qiang Wei, and Wenwu Zhou. Catalytic characteristics of active corner sites in CoMoS nanostructure hydrodesulfurization - a mechanism study based on DFT calculations. *J. Catal.*, 345:24–38, 2017.
- [13] Simon Liebing, Claudia Martin, Kai Trepte, and Jens Kortus. Electronic and magnetic properties of co n mo m nanoclusters from density functional calculations ( $n+m = x$  and  $2 \leq x \leq 6$  atoms). *Physical Review B*, 91(15):155421, 2015.
- [14] E. C. Tyo and S. Vajda. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nat Nano*, 10(7):577–588, 2015.
- [15] Gopal H Singhal, Ramon L Espino, and Jay E Sobel. Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds: Reaction mechanisms. *Journal of Catalysis*, 67(2):446–456, 1981.

- 
- [16] Henrik Topsøe and Bjerne S Clausen. Importance of co-mo-s type structures in hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 26(3-4):395–420, 1984.
- [17] Cynthia M Friend and Jeffrey T Roberts. Deduction of reaction mechanisms for surface processes: desulfurization of organic sulfides and thiols on molybdenum (110). *Accounts of Chemical Research*, 21(11):394–400, 1988.
- [18] Gregory R Schoofs, Richard E Preston, and Jay B Benziger. Adsorption and desulfurization of thiophene on nickel (111). *Langmuir*, 1(3):313–320, 1985.
- [19] Bjerne S Clausen, Henrik Topsøe, Roberto Candia, Jorgen Villadsen, Bruno Lengeler, Jens Als-Nielsen, and Finn Christensen. Extended x-ray absorption fine structure study of the cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 85(25):3868–3872, 1981.
- [20] Thomas G Parham and Robert P Merrill. An exafs study of the structure of supported cobalt molybdate catalysts as a function of sulfiding temperature. *Journal of Catalysis*, 85(2):295–310, 1984.
- [21] NS Chiu, SH Bauer, and MFL Johnson. Co/mo/al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst structure determination by exafs: II. mo k-edge of the sulfided state. *Journal of Catalysis*, 98(1):32–50, 1986.
- [22] RJH Voorhoeve and JCM Stuiver. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of catalysis*, 23(2):228–235, 1971.
- [23] MH Farias, AJ Gellman, GA Somorjai, RoR Chianelli, and KS Liang. The co adsorption and reactions of sulfur, hydrogen and oxygen on clean and sulfided mo (100) and on mos<sub>2</sub> (0001) crystal faces. *Surface Science*, 140(1):181–196, 1984.
- [24] AJ Gellman, MH Farias, M Salmeron, and GA Somorjai. A thermal desorption study of thiophene adsorbed on the clean and sulfided mo (100) crystal face. *Surface science*, 136(1):217–228, 1984.
- [25] R. Prins, V. H. J. De Beer, and G. A. Somorjai. Structure and function of the catalyst and the promoter in co—mo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Reviews*, 31(1-2):1–41, 1989.

- [26] Henrik Topsøe, Bjerne S Clausen, Roberto Candia, Carsten Wivel, and Steen Mørup. In situ mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided co-mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a co-mo-s phase. *Journal of Catalysis*, 68(2):433–452, 1981.
- [27] Carsten Wivel, Roberto Candia, Bjerne S Clausen, Steen Mørup, and Henrik Topsøe. On the catalytic significance of a comos phase in comoal2o3 hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis*, 68(2):453–463, 1981.
- [28] AL Farragher. Surface vacancies in close packed crystal structures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 11(1):3–41, 1979.
- [29] RR Chianelli, AF Ruppert, SK Behal, BH Kear, A Wold, and R Kershaw. The reactivity of mos2 single crystal edge planes. *Journal of Catalysis*, 92(1):56–63, 1985.
- [30] Gerhard Goldbeck. The economic impact of molecular modelling of chemicals and materials. 07 2012.
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [32] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [33] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [34] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, Aug 1980.
- [35] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [36] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.

- 
- [37] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the per-dew-burke-ernzerhof exchange-correlation functional. *The Journal of Chemical Physics*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [38] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [39] John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 2001.
- [40] Walter J Stevens, Harold Basch, and Morris Krauss. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first-and second-row atoms. *The Journal of chemical physics*, 81(12):6026–6033, 1984.
- [41] Walter J Stevens, Morris Krauss, Harold Basch, and Paul G Jasien. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2):612–630, 1992.
- [42] P Jeffrey Hay and Willard R Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for k to au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1):299–310, 1985.
- [43] WC Ermler, RB Ross, and PA Christiansen. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. vi. fr through pu. *International journal of quantum chemistry*, 40(6):829–846, 1991.
- [44] Richard B Ross, Sanjukta Gayen, and Walter C Ermler. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. v. ce through lu. *The Journal of chemical physics*, 100(11):8145–8155, 1994.
- [45] JC Barthelat, Ph Durand, and A Serafini. Non-empirical pseudopotentials for molecular calculations: I. the psibmol algorithm and test calculations. *Molecular Physics*, 33(1):159–180, 1977.
- [46] Philippe Durand and Jean-Claude Barthelat. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. *Theoretica chimica acta*, 38(4):283–302, 1975.

- [47] GH Jeung, JC Barthelat, and M Pelissier. Minimal-basis-adapted pseudopotentials for transition metal atoms. *Chemical Physics Letters*, 91(2):81–85, 1982.
- [48] Ulrich Wedig, Michael Dolg, Hermann Stoll, and Heinzwerner Preuss. Energy-adjusted pseudopotentials for transition-metal elements. In *Quantum chemistry: the challenge of transition metals and coordination chemistry*, pages 79–89. Springer, 1986.
- [49] William A Howard and Gerard Parkin. Terminal oxo, sulfido, selenido, and tellurido complexes of zirconium, (. eta. 5-c5me4r) 2zr (e)(nc5h5): comparison of terminal zr-e single and zr: E double-bond lengths. *Journal of the American Chemical Society*, 116(2):606–615, 1994.
- [50] Michael T Benson, Thomas R Cundari, Soon J Lim, Hoang D Nguyen, and Karen Pierce-Beaver. An effective core potential study of transition-metal chalcogenides. 1. molecular structure. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9):3955–3966, 1994.
- [51] Thomas R Cundari, Michael T Benson, M Leigh Lutz, and Shaun O Sommerer. Effective core potential approaches to the chemistry of the heavier elements. *Reviews in computational chemistry*, pages 145–202, 1996.
- [52] Gernot Frenking, Iris Antes, Marlis Böhme, Stefan Dapprich, Andreas W Ehlers, Volker Jonas, Arndt Neuhaus, Michael Otto, Ralf Stegmann, Achim Veldkamp, et al. Pseudopotential calculations of transition metal compounds: scope and limitations. *Reviews in computational chemistry*, pages 63–144, 1996.
- [53] F. Weigend and R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:3297–3305, 2005.
- [54] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta*, 77:123–141, 1990.
- [55] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.



- [56] I Mayer. Charge, bond order and valence in the ab initio scf theory. *Chemical Physics Letters*, 97(3):270–274, 1983.
- [57] Péter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393 – 398, 1980.
- [58] F. Weigend. Accurate coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:1057–1065, 2006.
- [59] F. Neese. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2:73–78, 2012.
- [60] Wenqin Zhang, Xiaorong Ran, Haitao Zhao, and Lichang Wang. The nonmetallicity of molybdenum clusters. *J. Chem. Phys.*, 121(16):7717–7724, 2004.
- [61] F. Aguilera-Granja, A. Vega, and L. J. Gallego. A density-functional study of the structures, binding energies and magnetic moments of the clusters  $\text{Mo}_N$  ( $N = 2\text{--}13$ ),  $\text{Mo}_{12}\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}_{12}\text{Co}$  and  $\text{Mo}_{12}\text{Ni}$ . *Nanotechnology*, 19(14):145704, 2008.
- [62] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15 – 50, 1996.
- [63] Byeong June Min. Study of the electronic and the structural properties of small molybdenum clusters via projector augmented wave pseudopotential calculations. *J. Korean Phys. Soc.*, 66(2):209–213, 2015.
- [64] Reinaldo Pis Diez. A density functional study of small molybdenum clusters. *Int. J. Quantum Chem.*, 76(1):105–112, 2000.
- [65] Julián Del Plá and Reinaldo Pis Diez. Unraveling the apparent dimerization tendency in small  $\text{Mo}_n$  clusters with  $n = 3\text{--}10$ . *J. Phys. Chem. C*, 120(39):22750–22755, 2016.
- [66] Yan Zhao and Donald G. Truhlar. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 125(19):194101, 2006.

- [67] Lindsay E. Roy, P. Jeffrey Hay, and Richard L. Martin. Revised basis sets for the LANL effective core potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(7):1029–1031, 2008. PMID: 26636355.
- [68] Y. M. Efremov, A. N. Samoilova, V. B. Kozhukhovskiy, and L. V. Gurvich. On the electronic spectrum of the Mo<sub>2</sub> molecule observed after flash photolysis of Mo(CO)<sub>6</sub>. *J. Mol. Spectrosc.*, 73:430–440, 1978.
- [69] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, and R. E. Smalley. Supersonic metal cluster beams of refractory metals: Spectral investigations of ultracold Mo<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, 78:1627–1637, 1983.
- [70] B. Simard, M.-A. Lebeault-Dorget, A. Marijnissen, and J. J. ter Meulen. Photoionization spectroscopy of dichromium and dimolybdenum: Ionization potentials and bond energies. *J. Chem. Phys.*, 108:9668–9674, 1998.
- [71] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee. Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 76:014429, 2007.
- [72] Julian Del Plá, Leandro P. Bof, and Reinaldo Pis Diez. Moco and mowni clusters as models for hydrodesulfurization: A dft study of the geometric, electronic, and magnetic properties of momcon ( $3 \leq m + n \leq 8$ ) and moxwyniz ( $3 \leq x + y + z \leq 8$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(1):868–877, 2019.
- [73] JS Dewar. A review of the pi-complex theory. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 18(3-4):C71–C79, 1951.
- [74] J Chatt and LA Duncanson. 586. olefin co-ordination compounds. part iii. infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 2939–2947, 1953.
- [75] J Chatt, LA Duncanson, and LM Venanzi. Directing effects in inorganic substitution reactions. part i. a hypothesis to explain the trans-effect. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 4456–4460, 1955.
- [76] M. Finetti, E. E. Ottaviani, R. Pis Diez, and A. H. Jubert. A density functional study of the ionisation potentials and electron affinities of small Ni<sub>x</sub>Sn clusters with  $x = 1 - 4$ . *Comp. Mater. Sci.*, 25(3):363–370, 2002.

- [77] Stefan Dapprich and Gernot Frenking. Investigation of donor-acceptor interactions: A charge decomposition analysis using fragment molecular orbitals. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(23):9352–9362, 1995.
- [78] JH Ammeter, HB Bürgi, JC Thibeault, and R Hoffmann. Counterintuitive orbital mixing in semiempirical and ab initio molecular orbital calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 100(12):3686–3692, 1978.
- [79] Jorge Noé Díaz de León, Chowdari Ramesh Kumar, Joel Antúnez-García, and Sergio Fuentes-Moyado. Recent insights in transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts for the production of ultra low sulfur diesel: A short review. *Catalysts*, 9(1), 2019.
- [80] Chen Guo, Tian Zhang, Mang Niu, Shoufu Cao, Shuxian Wei, Zhaojie Wang, Wenyue Guo, Xiaoqing Lu, and Chi-Man Lawrence Wu. Impact of diverse active sites on mos2 catalyst: Competition on active site formation and selectivity of thiophene hydrodesulfurization reaction. *Molecular Catalysis*, 463:67 – 76, 2019.
- [81] Qiang Gao, Thomas N.K. Ofosu, Shu-Guo Ma, Vasileios G. Komvokis, Christopher T. Williams, and Koichi Segawa. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (hds) of dibenzothiophenes. i: Effects of ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catalysis Today*, 164(1):538 – 543, 2011. Innovations driven by catalysis - Selected papers from TOCAT6 / APCAT5.
- [82] Tawfik A. Saleh, Saddam A. AL-Hammadi, and Adnan M. Al-Amer. Effect of boron on the efficiency of moco catalysts supported on alumina for the hydrodesulfurization of liquid fuels. *Process Safety and Environmental Protection*, 121:165 – 174, 2019.
- [83] Peng Zhang, Qichen Zhao, Jingjun Liu, and Bolun Yang. Research on inhibitors and hindered groups in ultra-deep hydrodesulfurization based on density functional theory. *Catalysis Today*, 314:170 – 178, 2018. Special issue on Advancement in Energy and Environmental Catalysis in Asia Pacific.
- [84] Stéfan van der Walt, S Chris Colbert, and Gael Varoquaux. The numpy array: a structure for efficient numerical computation. *Computing in Science & Engineering*, 13(2):22–30, 2011.